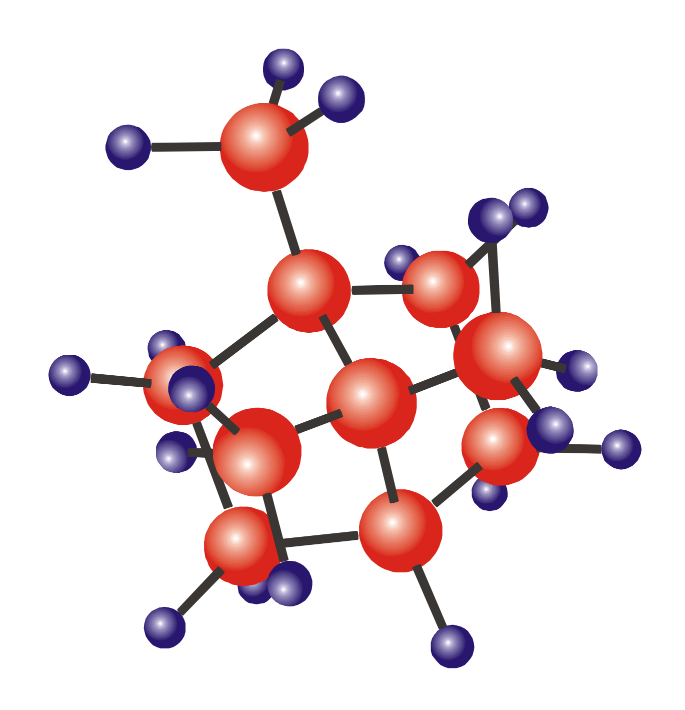
Черемичкина И.А.
Гусева А.Ф.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



СОДЕРЖАНИЕ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебник для 10-11^{х} классов лицеев, гимназий и средних школ с углубленным изучением химии

И. А.Черемичкина, А. Ф. Гусева

ПРЕДИСЛОВИЕ

Создание учебника по органической химии вызвано дефицитом химической литературы для одаренных детей. В настоящий момент учебники по химии четко подразделяются на две категории: для ВУЗов и для средних школ. Первые малодоступны для школьников 10 — 11 классов, так как оснащены сложным математическим аппаратом и требуют более глубоких знаний в области общей химии; вторые предназначены для ученика среднего уровня. Популярная литература по химии, несомненно, полезна, но также дает лишь отрывочные знания по тому или иному разделу химии. Таким образом, необходим базовый учебник по органической химии, в котором материал изложен на более высоком уровне, чем в школьном учебнике, но с учетом возрастных особенностей учащихся 10 — 11 классов.

Содержание современного курса органической химии весьма велико по объему и достаточно сложно. В связи с этим следует напомнить о том, что основой успешного усвоения материала является, в первую очередь, глубокое понимание теории химического строения А.М. Бутлерова, что позволит читателю сознательно подойти к структурной формуле каждого органического соединения и по ней представить себе его физические и химические свойства. В то же время надо всегда помнить о том, что по одной только структурной формуле нельзя судить о таких важных факторах, влияющих на свойства молекулы, как ее электронное строение, пространственное расположение атомов в ней.

В соответствии с современными научными представлениями, в нашем учебнике химические свойства органических веществ теоретически обосновываются исходя из их электронного строения. Рассматриваются электронные механизмы основных типов химических реакций, логично вытекающие из электронного строения данного класса соединений. Все это делает органическую химию более понятной для учащихся, позволяет воспринимать ее как стройную непротиворечивую систему научных знаний и не требует утомительного заучивания многочисленных химических реакций. Такой способ изложения материала формирует системный подход к изучению предмета, учит самостоятельно прогнозировать химические свойства органического вещества по данным о его составе и строении.

Весь материал, изложенный в учебнике, разделен на основной — предназначенный для широкого круга читателей (набран обычным шрифтом), и дополнительный — предназначенный для учащихся

специализированных химико-биологических классов (набран мелким шрифтом).

ЧАСТЬ I

ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

1.КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК РАЗВИТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Освоение человеком органических веществ диктовалось практическими потребностями. С давних времен известны масла, жиры, уксус, сахар, крахмал. Древние народы знали примитивные способы перегонки (например, с целью выделения скипидара), варки мыла, изготовления пива.

Первый период развития органической химии, называемый ***эмпирическим (с середины 17 до конца 18 в.)***, охватывает большой промежуток времени от первоначального знакомства человека с органическими веществами до становления органической химии как науки. Познание органических соединений происходило опытным путем, например, из растений были выделены лимонная, щавелевая, яблочная кислоты. Обилие органических веществ послужило стимулом для углубленного изучения их состава и свойств.

Аналитический период (конец 18 — середина 19 в.) связан с появлением метода установления состава органических веществ. Важнейшую роль в этом сыграл открытый М.В. Ломоносовым и А. Лавуазье закон сохранения массы веществ.

Именно в этот период было установлено, что все органические вещества содержат углерод, кроме углерода в органических веществах были обнаружены водород, азот, сера, кислород, фосфор. Стало ясно, что органические вещества отличаются от неорганических прежде всего по составу.

К органическим соединениям было особое отношение — их считали продуктом жизнедеятельности растительных и животных организмов. В этот период была распространена теория, согласно которой органические

вещества синтезируются в организме под действием жизненной нематериальной силы (vitale), то есть их невозможно искусственно получить. Эта теория (витализм) тормозила развитие органической химии как науки. Однако, в конце концов, она была опровергнута практикой.

В 1828г. немецкий химик Ф. Вёлер синтезировал органическое вещество — мочевину $(NH_2)_2CO$ из неорганического цианата аммония NH_4OCN.

С момента исторического опыта Велера начинается бурное развитие синтетической органической химии.

В 1842г. Н.И. Зинин восстановлением нитробензола получил анилин, положив начало анилинокрасочной промышленности.

В 1845г. А. Кольбе синтезировал уксусную кислоту.

В 1854г. М. Бертло синтезировал жир.

В 1861г. А.М. Бутлеров получил первое сахаристое вещество. Обилие органических веществ требовало систематизации и поставило вопрос о строении органических веществ.

Структурный период (вторая половина 19 —начало 20в.) знаменателен рождением теории строения органических соединений, основоположником которой был А. М. Бутлеров.

Современный период (с начала 20 в.) характеризуется введением физических методов исследования в органическую химию. Это прежде всего физические методы анализа веществ (электронная спектроскопия, ИК - спектроскопия, ядерный магнитный резонанс), которые позволяют получить информацию не только о количественном и качественном составе, но и определить углы между связями, длину связей. Для объяснения ряда сложных явлений используются квантово-механические представления.

2. ПРЕДМЕТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органическую химию принято определять, как химию соединений углерода. Число известных органических соединений очень велико и к настоящему времени превышает 10 млн.

3. СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ А.М.БУТЛЕРОВА

К первой половине 19 в. в органической химии был накоплен громадный фактический материал, дальнейшее изучение которого тормозилось отсутствием какой-либо систематизирующей основы.

Появился ряд теорий, претендующих на обобщенное описание органических соединений, но до Бутлерова **не было ни одной из них**, которая действительно была бы всеобщей. А.М. Бутлерову в 60-х гг. 19 в. удалось создать такую логически завершенную теорию строения, которая по сей день служит научной основой органической химии.

Рассмотрим основные положения теории А. М. Бутлерова:

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом химическими связями в соответствии с их валентностью. Углерод в органических соединениях четырехвалентен.

2. Атомы в молекулах соединяются между собой в определенной последовательности, что обуславливает химическое строение молекулы. Атомы углерода соединяются между собой, образуя цепи и кольца:

```
   |   |   |   |   |   |          |   |   |   |   |
 —C—C—C—C—C—C—       —C—C—C—C—C—
   |   |   |   |   |   |           |   |   |   |   |
                                    —C—
              \ /    \ /              |
               C — C
             \ /      \ /
             C          C
             / \      / \
               C — C
              / \   / \
```

3. Свойства органических соединений зависят не только от числа и природы атомов, входящих в состав молекул, но и от химического строения молекул.

Например, известны два органических вещества с формулой C_2H_6O, имеющие совершенно различные свойства. Одно их них газ, другое — жидкость. Жидкость легко реагирует с металлическим натрием, газ не вступает с ним в реакцию. Причину этого явления можно понять, если иметь в виду, что два эти вещества имеют разное строение, то есть разную последовательность соединения атомов:



диметиловый эфир — Т. кип. = -24^0С

этиловый спирт — Т. кип. = 78^0С

Молекула этилового спирта полярна. Кислород одной молекулы и водород другой образуют водородную связь, то есть молекулы спирта ассоциированы, следствием чего является высокая температура кипения спирта.

Молекула диметилового эфира малополярна, поэтому силы межмолекулярного взаимодействия в диметиловом эфире слабые, вследствие чего эфир имеет низкую температуру кипения. Этиловый спирт реагирует с металлическим натрием, поскольку электроотрицательный кислород оттягивает от атома водорода электронную плотность, что делает водород подвижным, способным замещаться на металлы.

В молекуле эфира полярная связь О—Н отсутствует, атомы водорода соединены малополярной связью с углеродом, поэтому замещение водорода на металл не происходит.

4. В молекулах существует взаимное влияние, атомов как связанных, так и непосредственно друг с другом не связанных. (Вопросы взаимного влияния атомов в молекуле будут подробно освещены в последующих разделах курса.)

5. Химическое строение вещества можно определить в результате изучения его химических превращений, и наоборот, по строению вещества можно охарактеризовать его химические свойства.

Чтобы показать строение органических веществ, часто пользуются структурными формулами. Структурная формула — это изображение последовательности соединения атомов в молекуле. Например, для вещества CH_4O структурная формула имеет вид:

```
    H
    |
H—C—O—H
    |
    H
```

Для упрощения структурных формул черточки между атомами углерода и водорода опускаются, и символы атомов водорода пишутся слитно с символами атомов углерода, с которыми они связаны: CH_3—OH.

Для состава CH_4O возможен один вариант последовательности связи атомов, но для состава C_2H_6O таких вариантов уже два:

$CH_3—O—CH_3$ и $CH_3—CH_2—OH$

Как было отмечено выше, эти два вещества обладают различными свойствами. Этот пример иллюстрирует сущность распространенного в органической химии явления — ***изомерии***.

ИЗОМЕРАМИ называются вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав, но разное строение и поэтому разные свойства.

Диметиловый эфир и этиловый спирт — изомеры.

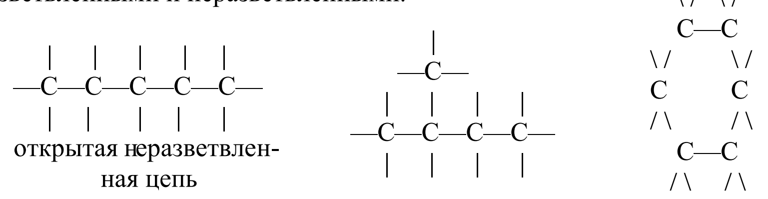
Различие свойств изомеров связано с тем, что изменение строения сказывается на изменении характера взаимного влияния атомов в молекуле.

4. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

При классификации органических соединений принимаются во внимание два важнейших признака: строение углеродного скелета и наличие функциональных групп.

4.1. Классификация на основе углеродного скелета

В органических соединениях атомы углерода соединяются друг с другом, образуя «каркас» молекулы, называемый углеродным скелетом. Углеродные цепи могут быть открытыми и замкнутыми (циклическими), разветвленными и неразветвленными.



открытая неразветвленная цепь

открытая разветвленная цепь

замкнутая цепь

По строению углеродного скелета органические соединения делятся на три группы:

1. ***Ациклические (алифатические)***— соединения, имеющие открытую цепь:

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ $CH_3—CH—CH_3$

бутан

|
CH_3
изобутан

2. ***Карбоциклические —*** соединения, в которых углеродная цепь замкнута в кольцо:

CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2

Циклогексан

3. ***Гетероциклические*** — соединения, содержащие в цикле не только атомы углерода, но и атомы других элементов (гетероатомы, от слова heteros — другой). Чаще всего это азот, сера или кислород:

CH_2—CH_2 CH_2 CH_2 O

CH—CH CH CH NH

тетрагидрофуран пиррол

4.2.Классификация по наличию функциональных групп

Родоначальными соединениями в органической химии признаны углеводороды, состоящие только из углерода и водорода. Разнообразные органические соединения можно рассматривать как производные углеводородов, полученные введением в них функциональных групп.

ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ГРУППА — это атом или группа атомов не углеводородного характера, которая определяет принадлежность соединения к определенному классу и обуславливает его химические свойства.

Например, возьмем углеводород этан CH_3—CH_3. Если заменить один атом водорода на группу OH, получим CH_3—CH_2—OH — этиловый спирт, который относится к классу спиртов. Если поменять H на Cl, то получим хлорэтан: CH_3—CH_2—Cl, который относится к классу галогенопроизводных (табл. 1).

Таблица 1. Классы органических соединений

№	Функциональная группа	Название класса	Общая формула
1	—F,—Cl,—Br,—I } —Г-галогены	Галогенопроизводные	R—Г
2	—OH –гидрокси	Спирты, фенолы	R—OH
3	—OR – алкокси	Простые эфиры	R—O—R_1
4	—SH – меркапто	Тиолы (меркаптаны)	R—SH
5	—NH_2 – амино	Амины	R—NH_2
6	—NO_2– нитро	Нитросоединения	R—NO_2

Продолжение таблицы 1

№	Функциональная Группа	Название класса	Общая формула
7	\ C=O – карбонил /	Альдегиды	O // R—C \ H
		Кетоны	R—C—R_1 ‖ O
8	—COOH –карбоксил	Карбоновые кислоты	R—COOH
9	—SO_3H – сульфо	Сульфокислоты	R – SO_3H

Соединения могут содержать не одну, а несколько функциональных групп. Если это одинаковые группы, соединение называется гомофункциональным, например:

```
CH2—OH                    Cl
|                         |
CH—OH                  H—C—Cl
|                         |
CH2—OH                    Cl
глицерин               хлороформ
```

Соединения, содержащие различные функциональные группы, называются гетерофункциональными. Их можно одновременно отнести к нескольким классам. Например:

CH_3—CH—COOH — молочная кислота (гидроксикислота)
        |
       OH

NH_2—CH_2—COOH — глицин (аминокислота)

Настоящий учебник построен с использованием классификации по наличию функциональных групп.

5.КИСЛОТНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Для описания кислотных и основных свойств органических соединений применяется теория Й. Бренстеда, или протонная теория.

По теории Бренстеда кислотой называют вещества, способные отдавать протон, а основанием вещества, способные его связывать.

Теоретически любое соединение, содержащее атомы водорода, может выступать в роли кислоты. Кислотами могут быть не только молекулы, но и ионы.

Примеры кислот: HCl, HSO_3^-, NH_4^+.

Примеры оснований: Cl^-, OH^-, HSO_4^-, C_2H_5OH, C_2H_5SH.

Нейтральные молекулы и заряженные частицы, способные в зависимости от условий проявлять свойства как кислоты, так и основания, называются ***амфотерными***.

Кислоты и основания проявляют свои свойства только в присутствии друг друга. Ни одна кислота не станет отдавать протон, если нет акцептора — основания. Кислота, отдавая протон, превращается в ***сопряженное основание***. Основание, присоединяющее протон, превращается в ***сопряженную кислоту***.

Обозначим кислоту АН (asid), основание В (base). Реакция взаимодействия кислоты и основания запишется следующим образом:

AH	+	:B	⇔	A^+	+	BH^+
кислота		осно-вание		сопря-женное основание		сопряженная кислота

Если в роли основания выступает вода, то кислотно-основное равновесие описывается уравнением диссоциации кислоты:

$$AH + H_2O \Leftrightarrow A^- + H_3O^+$$

Константа равновесия для этого процесса:

$$K = \frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[AH]\,[H_2O]}$$

Так как концентрация воды очень велика, ее можно вынести в константу:

$K \times [H_2O] = Ka$, тогда:

$$Ka = \frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[AH]}$$

Поскольку константы диссоциации органических веществ очень малы, то удобнее пользоваться функцией pKa:

$$pKa = -\lg Ka = -\lg\frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[AH]}$$

Кислотность и основность имеют количественные характеристики. Кислотность измеряется по отношению к воде, которая выступает в роли основания, и измеряется величиной pKa. Чем меньше значение pKa, тем сильнее кислота.

Основность измеряется по величине pK_{BH^+} сопряженной кислоты. Чем больше величина pK_{BH^+} (то есть чем слабее сопряженная кислота), тем сильнее основание.

5.1. Органические кислоты

Элемент и связанный с ним атом водорода называют центром кислотности. Соответственно существуют C—H, N—H, O—H, S—H кислоты. Как правило, органические соединения — слабые кислоты. Это означает, что они не взаимодействуют с водой как с основанием, то есть не диссоциируют в воде (табл. 2).

Таблица 2. Органические кислоты Бренстеда

Тип кислоты (центр кислотности)	Класс органических соединений	Сопряженное основание (A^-)	Представитель	pKa
S—H	RSH – тиолы	RS^-	C_2H_5SH	12
O—H	ROH – спирты	RO^-	C_2H_5OH	18
N—H	RNH_2 – амины	RNH^-	$C_2H_5NH_2$	30
C—H	RCH_3-алканы	RCH_2^-	$C_2H_5CH_3$	50

Для оценки силы кислот в качестве критерия можно использовать электроотрицательность элементов (Х), образующих центр кислотности (О, S, N, C). Чем выше электроотрицательность элемента, тем легче протонизируется связанный с ним атом водорода, тем более выражены кислотные свойства.

Так как X_O (3,50) > X_N (3,07) > X_C (2,50), то сила кислот убывает в следующем порядке:

О—Н кислоты > N—Н кислоты > С—Н кислоты.

Электроотрицательность серы (2,44) существенно ниже, чем кислорода, азота и углерода, однако S—H кислоты, как следует из табл. 2, более сильные. С чем это связано? Помимо электроотрицательности другим важным критерием для оценки силы кислот может служить радиус элемента, образующего кислотный центр, а значит, и длина связи элемент — водород.

Чем больше длина связи, тем легче происходит ее разрыв. Так как радиус атома серы (0,103 нм) существенно больше, чем кислорода (0,066 нм), азота (0,070 нм) и углерода (0,077 нм), то S—H кислоты в результате суперпозиции этих двух критериев (электроотрицательность, радиус атома) оказываются самыми сильными.

5.2. Органические основания

Атомы —N̈—, —Ö—, —S̈— с неподеленными парами электронов могут присоединять протон, поэтому они являются центрами основности. Органические вещества, содержащие атомы азота, кислорода, серы, проявляют свойства оснований (табл.3).

Таблица 3. Органические основания Бренстеда

Тип основания (центр основности)	Класс органических соединений	Сопряженная кислота (BH^+)	Представитель	pKa
\\ .. N— /	RNH_2 – амины	RNH_3^+	CH_3NH_2	10,6
.. —O— ..	ROH – спирты	ROH_2^+	CH_3OH	–2,2
.. —S— ..	RSH – тиолы	RSH_2^+	CH_3SH	–6,7

Как видно из таблицы, самыми сильными органическими основаниями являются амины (константа диссоциации сопряженной кислоты самая большая). Качественно силу оснований, так же как и кислот, можно определить по значению электроотрицательности и по размеру атома, являющегося центром основности. Чем больше электроотрицательность и меньше радиус атома, тем сильнее удерживает он электронные пары, а следовательно, является более сильным основанием.

ЧАСТЬ II

УГЛЕВОДОРОДЫ

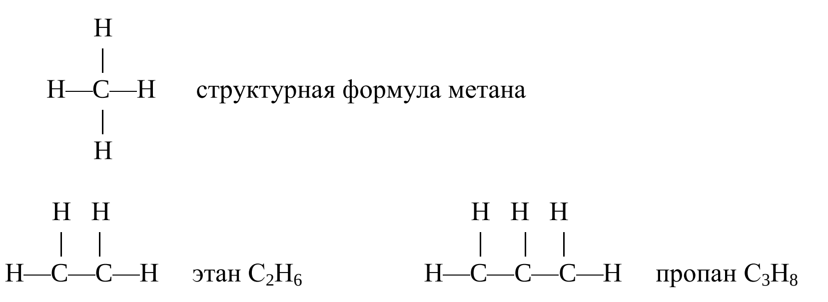
1. АЛКАНЫ

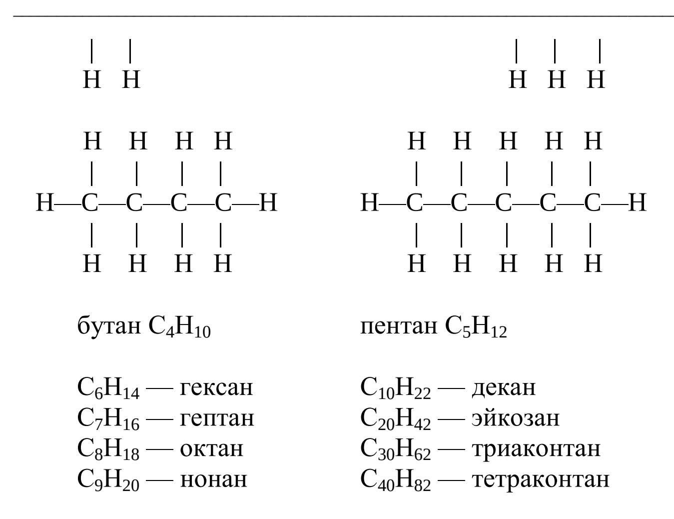
Соединения, состоящие из двух элементов — углерода и водорода — называются УГЛЕВОДОРОДАМИ.

АЛКАНЫ — это соединения с линейной или разветвленной углеродной цепью, не содержащие двойных и тройных связей. Их называют также предельными, насыщенными или парафиновыми углеводородами.

1.1. Гомологический ряд. Номенклатура. Изомерия

Первый представитель ряда предельных углеводородов — метан CH_4.





Каждый последующий член этого ряда отличен от предыдущего на группу CH_2.

Такой ряд сходных по строению органических соединений, каждый последующий член которого отличается от предыдущего на группу CH_2, называется гомологическим рядом. Члены ряда называются гомологами, а CH_2 — гомологической разностью. Так, например, метан и декан, пропан и бутан — это гомологи по отношению друг к другу.

Если число атомов углерода принять за n, то общая формула алканов—C_nH_{2n+2}. Метан, этан и пропан не имеют изомеров. Для бутана можно записать две структурные формулы:

```
     H  H  H  H                    H H H
     |  |  |  |                    \|/
  H—C—C—C—C—H                  H  C  H
     |  |  |  |                    |  |  |
     H  H  H  H                 H—C—C—C—H
                                   |  |  |
       бутан                       H  H  H
                                   изобутан
```

Для пентана уже три:

```
CH3—CH2—CH2—CH2—CH3          CH3—CH—CH2—CH3
                                  |
                                  CH3

     CH3
      |
CH3—C—CH3
```

|
CH_3

Данный тип изомерии называется ***изомерией углеродного скелета***. С увеличением числа атомов углерода в молекуле увеличивается число структурных изомеров.

Рассмотрим правила номенклатуры алканов. Наиболее законченная серия правил, используемых в настоящее время, была выработана на международных конференциях и носит название “правил международного союза чистой и прикладной химии (номенклатура IUPAC)”.

К сожалению, на практике никто точно не следует этим правилам, поэтому необходимо хорошо знать и другие системы наименований.

Первые четыре представителя гомологического ряда алканов с неразветвленной цепью имеют несистематические названия.

Последующим членам ряда, начиная с пентана, название дают по определенной системе: названия состоят из приставки, указывающей число углеродных атомов (***пент-*** , ***гекс-*** , ***гепт-*** и т.д.), и окончания ***-ан***, указывающего, что соединение относиться к классу парафиновых углеводородов. Названия могут относиться как к разветвленным, так и к неразветвленным углеводородам, и для того чтобы указать на неразветвленность цепи, обычно добавляется приставка ***н-*** (нормальный). Чтобы составить название углеводорода с разветвленной цепью, его рассматривают как продукт замещения атомов водорода в нормальном углеводороде углеводородными радикалами.

УГЛЕВОДОРОДНЫЙ РАДИКАЛ — нейтральная частица, имеющая неспаренный электрон, образующаяся при симметричном (гомолитическом) разрыве связей молекулы углеводорода:

```
     H    H               H    H
     ..   ..              ..   ..
 H:  C :  C ⌐ H       H:  C ⌐  C:  H
     ..   ..              ..   ..
     H    H               H    H
```

При отрыве одного атома водорода от молекулы алкана образуются одновалентные радикалы с одним неспаренным электроном. Названия подобных радикалов образуются от названий соответствующих углеводородов путем изменения суффиксов ***-ан*** на ***-ил***:

CH_3 — метил

CH_3—CH_2 — этил

CH_3—CH_2—CH_2 — пропил

CH_3—CH—CH_3 изопропил
|

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2$ — бутил

$CH_3—CH_2—CH(CH_3)—$ втор-бутил (структура: $CH_3—CH_2—CH—CH_3$, при CH — CH_3)

$CH_3—CH(CH_3)—CH_2$ — изобутил

$(CH_3)_3C$ — трет-бутил (структура: $CH_3—C$, при C сверху и снизу — CH_3)

При несимметричном (гетеролитическом) разрыве связи молекулы углеводорода образуются частицы с положительным и отрицательным зарядами — карбкатионы и карбанионы:

$$H:\overset{H}{\underset{H}{\overset{..}{\underset{..}{C}}}}:\overset{H}{\underset{H}{\overset{..}{\underset{..}{C}}}}:\wr H \longrightarrow H:\overset{H}{\underset{H}{\overset{..}{\underset{..}{C}}}}:\overset{H}{\underset{H}{\overset{..}{\underset{..}{C}}}}:^{-} + H^{+}$$

карбанион

$$H:\overset{H}{\underset{H}{\overset{..}{\underset{..}{C}}}}:\overset{H}{\underset{H}{\overset{..}{\underset{..}{C}}}}\wr:H \longrightarrow H:\overset{H}{\underset{H}{\overset{..}{\underset{..}{C}}}}:\overset{H}{\underset{H}{\overset{..}{\underset{..}{C}}}}^{+} + :H^{-}$$

карбкатион

Механизмы химических реакций с участием углеводородов и их производных, идущих через образование радикалов, называются радикальными. Механизмы реакций, идущих через образование карбкатионов и карбанионов, называются ионными.

Согласно правилам номенклатуры IUPAC, чтобы дать название алкану:

а) выделяют в структурной формуле наиболее длинную цепь атомов углерода и нумеруют эти атомы, начиная с того конца, к которому ближе разветвление;

б) в названии вещества цифрой указывают, при каких атомах углерода находится замещающая группа (радикал);

в) если замещающих групп несколько, цифрами отмечают каждую из них;

г) когда разветвление начинается при атомах углерода равноудаленных от концов углеродной цепи, нумерацию ведут с того конца, к которому ближе расположен радикал, имеющий более простое строение.

$CH_3—CH—CH_2—CH_3$ CH_3

1 2 | 3

|
CH_3

2-метилбутан

$CH_3—C—CH_3$
|
CH_3

2,2-диметилпропан

1 2 3 4 5 6
$CH_3—CH_2—CH—CH—CH_2—CH_3$
| |
CH_3 C_2H_5

3-метил-4-этилгексан

1 2 3 4
$CH_3—CH—CH—CH_3$
| |
CH_3 CH_3

2,3-диметилбутан

Углеродный атом, связанный всего с одним соседним углеродным атомом, называется ***первичным*** (в формуле 2,2,3-триметилпентана выделены первичные атомы углерода):

CH_3
|
CH_3—C— CH — CH_2 — **C**H_3
| |
CH_3 **C**H_3

Углеродный атом, связанный с двумя углеродами, носит название ***вторичного*** (в формуле 2,2,3-триметилпентана выделен вторичный атом углерода):

CH_3
|
CH_3—C— CH — **C**H_2— CH_3
| |
CH_3 CH_3

Третичный углерод связан с тремя углеродами:

$$\begin{array}{l} \quad\quad\;\; CH_3 \\ \quad\quad\quad | \\ CH_3—C— \underline{\mathbf{C}}H — CH_2— CH_3 \\ \quad\quad\quad |\quad\; | \\ \quad\quad\;\; CH_3\; CH_3 \end{array}$$

Наконец, примером четвертичного атома углерода (связанного с четырьмя атомами С) может служить второй атом углерода 2,2,3-триметилпентана:

$$\begin{array}{l} \quad\quad\;\; CH_3 \\ \quad\quad\quad | \\ CH_3—\underline{\mathbf{C}}— CH—CH_2—CH_3 \\ \quad\quad\quad |\quad\; | \\ \quad\quad\;\; CH_3\; CH_3 \end{array}$$

Кроме номенклатуры IUPAC реже используют заместительную номенклатуру. Согласно последней, любой алкан рассматривается как метан, у которого частично или полностью замещены атомы водорода на радикалы:

$$\begin{array}{l} \quad\quad\; CH_3 \\ \quad\quad\quad | \\ CH_3—C—CH_3 \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\; CH_3 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} \\ \\ CH_3—CH—CH_3 \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\; CH_3 \end{array}$$

тетраметилметан триметилметан

Кроме изомерии углеродного скелета для алканов характерна пространственная — оптическая — изомерия. Этот тип изомерии свойственен только тем алканам, в строении которых есть атомы углерода с четырьмя различными заместителями (С*).

$$\begin{array}{l} \quad\; CH_3 \\ \quad\quad | \\ H—C^*—C_3H_7 \\ \quad\quad | \\ \quad\; C\;H \end{array}$$

Такой атом углерода С* называется хиральным или асимметрическим центром.

(1) (2)

(1) (2)

CH_3 CH_3

C_3H C_3H_7 H З Е Р К А Л О H C_3H_7

C_2H_5 C_2H_5

Пространственные формы молекул

Формы (1) и (2) относятся друг к другу как предмет и зеркальное отображение. У этих соединений химические и физические свойства одинаковы, кроме отношения к поляризованному свету. Одно из них вращает плоскость поляризованного света влево, а антипод на такой же угол — вправо.

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Истоки стереохимии относятся ко времени начала развития органической химии. Так, открытие французским химиком Дж.Б. Био явления оптической активности (1815) предшествовало открытию Ф. Велером синтеза мочевины, а классические исследования Л. Пастера по времени совпадают с работами А. Кекуле в области строения органических соединений. Долгое время стереохимия ограничивалась рассмотрением лишь геометрии молекулы и связанными с ней статическими свойствами (статическая стереохимия). В последние десятилетия стереохимия пришла к изучению динамических проблем, связанных с влиянием геометрии органических молекул на направление реакции и с зависимостью между геометрией продуктов реакции и ее механизмом (динамическая стереохимия). Поскольку классические структурные формулы не позволяют отразить ни углы между связями, ни длины связей, эти формулы не пригодны для изображения геометрии органических соединений. Для изображения расположения атомов в трехмерном пространстве будем использовать стереохимические формулы. В них связи, выходящие вперед из плоскости бумаги изображаются черной чертой или заштрихованным клином, а связи, уходящие под плоскость бумаги, — пунктирной линией или штриховым клином. Обычная валентная черта символизирует связь, лежащую в плоскости бумаги:

CHO

HOH_2C H

OH

глицериновый альдегид

В некоторых случаях предпочтительно использовать перспективные формулы:

H OH

CH_3 CH_3

Br H

3-бром -2-бутанол

В других случаях удобнее использовать формулы: проекции Ньюмена или проекции Фишера.

В проекциях Ньюмена молекулы рассматривают вдоль оси связи между какими-либо двумя атомами и проектируют остальные связи этих атомов на плоскость бумаги, перпендикулярной к оси связи. Удаленный из двух атомов отделяют от ближнего кругом:

CH_3 CH_3

CH_3

CH_3 H

H C_2H_5

C_2H_5

```
        |     |
H — C — C — H
        |     |
      C2H5 C2H5
```

3,4-диметилгексан (классическая структурная формула) — проекция Ньюмена

Для получения проекции Фишера молочной кислоты $CH_3—CH(OH)—COOH$ соединим взаимно перпендикулярными отрезками карбоксильную и метильную группы, а также гидроксил и атом водорода:

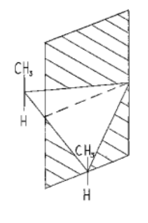
```
        COOH
         |
HO———|———H
         |
        CH3
```

Стереоизомеры — это соединения, имеющие одинаковое химическое строение, но различную геометрию, то есть различное расположение атомов в трёхмерном пространстве. Стереоизомерия включает в себя два вида: геометрическую (цис-, транс- изомерия) и оптическую изомерию.

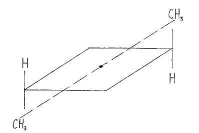
ОПТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ

Этот тип изомерии проявляется в тех случаях, когда соединение может существовать в двух формах, строение молекул которых таково, что они представляют собой объект и его зеркальное отображение не могут быть совмещены одно с другим в пространстве.

Оптически неактивной является молекула, которая имеет центр симметрии, плоскость симметрии или зеркально-поворотную ось симметрии (последний случай рассматривать не будем).



Молекула имеет плоскость симметрии.



Молекула имеет центр симметрии.

Если перечисленных элементов симметрии нет, то молекула называется асимметрической, она оптически активна. Оптически активной будет также молекула, имеющая простую ось симметрии. Но назвать ее несимметричной неграмотно, поэтому молекулы, не имеющие элементов симметрии или имеющие только простую ось симметрии, называют хиральными. Предмет и его зеркальное отображение для хиральных молекул никак нельзя совместить в пространстве, как нельзя совместить правую и левую руку (греч. ***хирос***— рука).

Два хиральных стереоизомера, являющиеся зеркальным изображением друг друга, называются энантиомерами или оптическими антиподами. Стереоизомеры, не являющиеся энантиомерами, называются диастереомерами:

```
    COH        |З      COH                      COH      |З       COH
     |         |Е       |                        |       |Е        |
   H | OH      |Р    HO       | H              H | OH      |Р
HO | H
     |         |К       |                        |       |К        |
   H | OH      |А    HO | H                   HO | H     |А      H | OH
     |         |Л       |                        |       |Л        |
    CH2OH      |О      CH2OH                    CH2OH    |О       CH2OH
     А                  Б                        В                 Г
```

Соединения А и Б, В и Г — энантиомеры. Соединения А и В, А и Г, Б и В, Б и Г— диастереомеры. То есть диастереомерами будут соединения, имеющие два хиральных центра, причем расположение в пространстве атомов (конфигурация) относительно одного хирального центра у них совпадает, а относительно второго — нет. Если хиральных центров больше, то количество энантиомеров и диастереомеров увеличивается.

Поскольку энантиомеры являются стереоизомерами, то следовало бы ожидать, что они имеют различные свойства. Но оба энантиомера имеют одинаковые Т. пл. и Т. кип., показатели преломления, плотность, ИК -, УФ- спектры и т.д., а также одинаковые химические свойства. Однако энантиомеры отличаются отношением к плоскости поляризации света, один поворачивает ее вправо, другой — на такой же угол влево.

Свет, как известно из курса физики, — это поток электромагнитных волн. Эти волны — поперечные: колебания электрического и магнитных векторов перпендикулярны друг другу и направлению луча. В обычном луче электрический и магнитный вектора направлены произвольным образом в плоскости, перпендикулярной лучу. Если такой пучок света пропустить через призму из исландского шпата (призма Николя), то из этой призмы свет выйдет поляризованным, т.е. электрический и магнитный вектора будут иметь строго определенное направление. Если теперь поляризованный свет пропускать через растворы оптически активных веществ, то плоскость поляризации несколько поворачивается (рис.1).

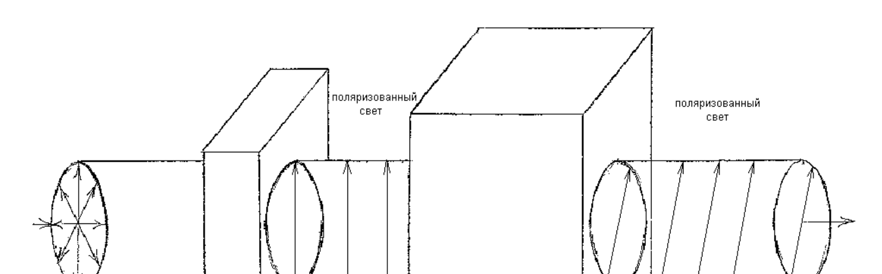
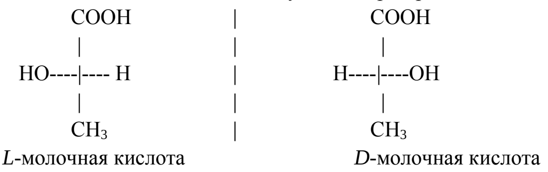


Рис.1. Вращение плоскости поляризации света
раствором оптически активного вещества

Энантиомеры различаются еще одним свойством — формой кристаллов. Именно это свойство и дало Пастеру возможность открыть явление оптической изомерии: при кристаллизации виноградной кислоты он визуально обнаружил наличие двух типов кристаллов и, разделив их с помощью пинцета, выделил чистые стереоизомерные винные кислоты. В 1780 г. К. Шееле впервые выделил из кислого молока молочную кислоту: CH_3—CH—COOH. Раствор этой кислоты не вращал плоскость поляризации света.
|
OH

Через 50 лет Ю. Либих получил из мясного экстракта немного бесцветных кристаллов с Т. пл. 25^0С. Состав нового вещества был точно такой же, как у молочной кислоты Шееле, и химические свойства совпадали. Но раствор молочной кислоты Либиха поворачивал плоскость поляризации света вправо на угол 4^0(этот угол зависит от концентрации раствора и от длины пути, который свет проходит в растворе). Наконец, была выделена третья молочная кислота — при брожении сахаристых веществ под действием бактерий. Раствор этой кислоты поворачивал плоскость поляризации света тоже на 4^0, но влево.

Кислота Либиха и кислота, полученная при брожении, очевидно, энантиомеры:



L-молочная кислота *D*-молочная кислота

А оптически неактивная кислота Шееле? Это смесь равных количеств левой (*L*) и правой (*D*) форм. Такая смесь называется рацематом. Во многих химических реакциях образуются именно рацематы. Если исходные реагенты оптически неактивны, то и продукт всегда оптически неактивен. Если же один из реагентов оптически активен, то продукт в зависимости от условий реакции может быть получен в виде рацемата или оптически чистом виде. Например, ферменты, которые сами являются хиральными молекулами, умеют выбирать, узнавать и синтезировать оптически активные вещества из оптически неактивного сырья.

Стереохимическая формула вещества не дает информацию о том, с право- или левовращающим изомером мы имеем дело. Знак и значение угла вращения можно определить только экспериментально — с помощью прибора поляриметра.

Для обозначения конфигурации энантиомеров принята *D*,*L*-номенклатура (см. 3.4.4.).

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

В природе предельные углеводороды содержатся в нефти, входят в состав природного горючего газа. Метан образуется в природе в процессе разложения без доступа воздуха остатков растительных и животных организмов. Поэтому он был обнаружен в заболоченных водоемах, в каменноугольных шахтах. В значительных количествах метан содержится в природном газе.

1.2. Строение

В молекуле метана химическая связь атомов водорода с атомами углерода имеет ковалентную природу. Его структурная и электронная формулы:

```
     H                    H
     |                    ..
  H—C— H              H : C : H
     |                    ..
     H                    H
```

При помощи физических методов исследования установлено расстояние между центрами атомов углерода и любого водородного атома, оно составило 0,109 нм, а угол между связями С—Н — $109^0 28'$. Таким образом, молекула метана представляет собой правильный тетраэдр с атомом углерода в центре:

```
      H
      |
 H ···C''' H
      ▼
      H
```

Выясним, почему же молекула метана представляет собой тетраэдр. Атом углерода на внешнем электронном уровне имеет два спаренных s-электрона и два неспаренных p - электрона.

```
           n=2     [↑↓]  [↑][↑][ ]
 ⁶C        n=1  [↑↓]
 12
```

В таком состоянии атом углерода
может образовать только две связи,
но формула метана CH_4, а не CH_2.

Для того чтобы вступить во взаимодействие с другими атомами, образовать с ними химическую связь, атом углерода должен прежде всего перейти в особое, возбужденное состояние. При этом один электрон перескакивает с s-орбитали на p-орбиталь:

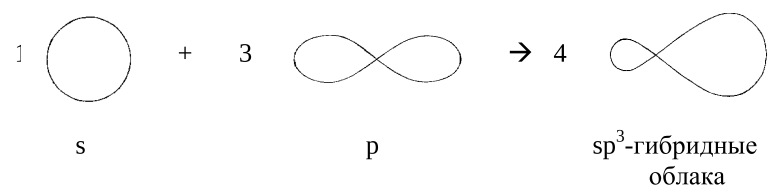
n=2 [↑] [↑][↑][↑]

$^{6}_{12}C^{*}$ n=1 [↑↓]

Возникает новое противоречие. Три p-электрона должны образовать три химические связи с атомами водорода во взаимно перпендикулярных направлениях, т.е. под углом 90^0, а четвертый атом водорода мог бы присоединяться в произвольном направлении, т.к. s-облако электрона имеет сферическую форму и эти связи отличались бы по свойствам. Однако известно, что все связи C—H в молекуле метана одинаковы и расположены под углом 109^028‘. Разрешить это противоречие помогает представление о гибридизации электронных облаков.

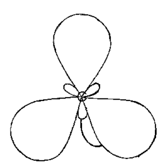
ГИБРИДИЗАЦИЯ — это смешивание и усреднение по форме и энергии нескольких орбиталей.

В гибридизации может участвовать разное число электронных облаков. В данном случае, когда атом углерода образует четыре одинаковые ковалентные связи, в гибридизации участвуют облака всех четырех наружных электронов возбужденного атома — одного s-электрона и трех p-электронов. Такой тип называется sp^3-гибридизацией. При перекрывании одного сферического и трех гантелеобразных облаков получаются четыре одинаковых по форме и энергии облака, имеющие вид неправильных объемных восьмерок.

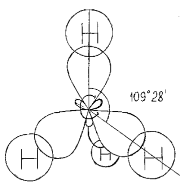


s p sp^3-гибридные облака

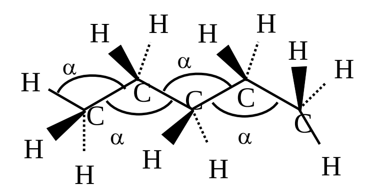
Наиболее энергетически выгодное расположение их в пространстве — тетраэдр:



Каждое гибридное облако атома углерода перекрывается со сферическим облаком атома водорода:

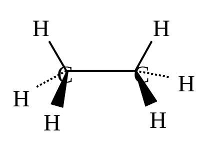


В молекулах других алканов все атомы углерода находятся в состоянии sp^3-гибридизации. Поэтому атомы углерода в них расположены не по прямой линии, а зигзагообразно:

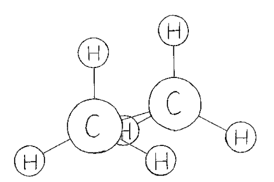


Все валентные углы α при такой гибридизации $109^0 28'$. Длина любой углерод - углеродной связи 0,154 нм.

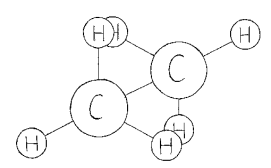
Рассмотрим молекулу этана.



Вокруг связи С—С возможно свободное вращение, т.е. молекула может приобретать в пространстве без разрыва химических связей самые разнообраз ные формы, которые называются конформациями. Из множества конформаций выделяют граничные:



заслоненная конформация



заторможенная конформация

В заслоненной конформации атомы водорода при углеродном атоме, находящемся впереди, заслоняют собой атомы водорода при более удаленном атоме углерода.

В заторможенной конформации каждый из “передних” атомов водорода располагается между парой удаленных атомов водорода.

Получить индивидуальные образцы этана, соответствующие приведенным выше конформациям, невозможно, поскольку в реальной молекуле этана происходит почти незатрудненное “свободное вращение” вокруг связи С—С. Для этана и его производных заторможенная конформация всегда несколько устойчивее заслоненной, поскольку у конформации первого типа атомы водорода удалены друг от друга на наибольшее расстояние и взаимодействие между ними минимально.

1.3. Физические свойства

При комнатной температуре первые четыре н-алкана газообразны, углеводороды от C_5H_{12} до $C_{16}H_{34}$ жидкие, а начиная с $C_{17}H_{36}$ —твердые.

Газообразные и твердые алканы не имеют запаха, тогда как жидкие представители этого ряда обладают характерным бензиноподобным запахом (табл. 4).

Таблица 4. Физические свойства некоторых алканов

Название	Формула	Т. пл.,^{0}С	Т. кип.,^{0}С
Метан	CH_4	–182,5	–161,5
Этан	C_2H_6	–183,3	–88,6
Пропан	C_3H_8	–187,1	–42,2
н-Бутан	C_4H_{10}	–138,3	–0,5
Изобутан	$CH_3—CH(CH_3)—CH_3$	–159,4	-11,7
н-Пентан	C_5H_{12}	–129,7	+36,0
Изопентан	$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$	–159,9	+27,8
Неопентан	$CH_3—C(CH_3)_2—CH_3$	–19,8	+9,4
н-Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	+36,4	+345,1
н-Гектан	$C_{100}H_{202}$	+115,1	—

Низкие температуры кипения первые члены гомологического ряда метана имеют по той причине, что связи С—С и С—Н в их молекулах малополярны, поэтому между молекулами алканов действуют слабые силы

межмолекулярного взаимодействия (дисперсионные силы Ван-дер-Ваальса).

Однако чем больше атомов в молекуле н-алкана, тем больше притяжение молекул. Нужна более высокая температура, чтобы разрушить межмолекулярные связи. Поэтому с ростом молекулярной массы в ряду неразветвленных алканов закономерно возрастают температуры кипения.

Сравнивая Т. кип. изомерных углеводородов н-пентана (36^0C), изопентана ($27,8^0$C) и неопентана ($9,4^0$C), можно сделать вывод: чем более разветвленный скелет имеет алкан, тем ниже его температура кипения, поскольку взаимное притяжение атомов разных молекул тем слабее, чем меньше могут сблизиться их атомы.

Температуры плавления нормальных членов гомологического ряда постепенно повышаются. Факторы, влияющие на температуру кипения, меньше сказываются на температуре плавления, т.к. при плавлении силы Ван-дер-Ваальса лишь незначительно ослабляются. На температуру плавления в большей степени влияют геометрические факторы упаковки молекул в кристаллической решетке. Чем симметричнее построена молекула, тем легче и прочнее ее упаковка в кристалл и тем выше температура плавления. Так, симметрично построенный неопентан плавится при $-19,8^0$C, тогда как линейный н-пентан — при $-129,7^0$C.

Алканы практически нерастворимы в воде, поскольку они сами малополярны, а вода — полярный растворитель. Напротив, в малополярных растворителях (бензоле, толуоле, бензине, диэтиловом эфире) алканы хорошо растворяются в соответствии с правилом: “подобное растворяется в подобном”.

Плотность жидких алканов колеблется в пределах от 0,415 г/см^3 (метан, -164^0C) до 0,78 г/см^3 (н-триоктан, 66^0C).

Алканы обладают наркозным действием. В связи с их малой растворимостью в воде и крови требуется весьма высокое содержание их в воздухе, чтобы создавались токсические концентрации в крови. Поэтому в обычных условиях низшие алканы физиологически мало активны. Углеводороды C_5H_{12}—C_8H_{18} оказывают умеренное раздражающее действие на дыхательные пути. Высшие члены гомологического ряда более опасны при действии на кожные покровы.

1.4. Химические свойства

Класс алканов характеризуется необычайно малой реакционной способностью. Ни одна из связей С—Н и С—С в типичных насыщенных углеводородах не атакуется при обычных температурах кислотами (например, серной кислотой) и окислительными агентами (например, бромом в темноте или перманганатом калия). Алканы также устойчивы к

действию восстанавливающих агентов, например водорода в присутствии катализаторов — платины, палладия или никеля.

1.4.1. Горение

Однако все насыщенные углеводороды при повышенных температурах реагируют с кислородом, а в присутствии избытка кислорода происходит полное сгорание до оксида углерода (IV) и воды. Огромное количество углеводородов нефти используется в качестве топлива для получения тепла и энергии при сгорании:

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 880$ кДж
$C_nH_{2n+2} + (3n + 1)/2\ O_2 \rightarrow n\ CO_2 + (n+1)\ H_2O + Q$ (в общем виде)

Смесь метана с кислородом или воздухом при поджигании может взрываться. Наиболее сильный взрыв получается, если смешать метан с кислородом в объемном отношении 1:2. Поэтому смеси метана с воздухом в каменноугольных шахтах, в заводских котельных и в квартирах опасны.

При горении твердых алканов кислорода не хватает для сгорания всего углерода, и углерод выделяется в свободном виде, что видно при горении парафиновой свечи — образуется много копоти. При горении же газообразных алканов копоть обычно не образуется, т.к. они хорошо смешиваются с воздухом и сгорают полностью.

1.4.2. Термическое разложение

При сильном нагревании без доступа кислорода углеводороды разлагаются на простые вещества — углерод и водород:

$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 — Q$

$C_2H_6 \rightarrow 2C + 3H_2 — Q$

1.4.3. Изомеризация

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow[\Delta^*]{AlCl_3} CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_3$$

1.4.4. Свободнорадикальное замещение

1.4.4.1. Галогенирование

Если смесь метана с хлором в стеклянном цилиндре выставить на рассеянный солнечный свет (hν), то можно заметить постепенное ослабление желто-зеленой окраски хлора вследствие взаимодействия его с метаном:

$$\begin{array}{ccccccccc} & \mathrm{H} & & & & & \mathrm{H} & & \\ & | & & & h\nu & & | & & \\ \mathrm{H}— & \mathrm{C} & —\mathrm{H} & + \mathrm{Cl_2} & \rightarrow & \mathrm{H}— & \mathrm{C} & —\mathrm{Cl} & + \mathrm{HCl} \\ & | & & & & & | & & \\ & \mathrm{H} & & & & & \mathrm{H} & & \end{array}$$

хлорметан

Если хлор взят в избытке, то реакция на этом не остановится, замещается второй, третий или все четыре атома водорода на атомы хлора.

---

* Знак Δ означает, что реакция идет при нагревании.

$$\begin{array}{ccccccccc} & \mathrm{H} & & & & & \mathrm{Cl} & & \\ & | & & & h\nu & & | & & \\ \mathrm{H}— & \mathrm{C} & —\mathrm{Cl} & + \mathrm{Cl_2} & \rightarrow & \mathrm{H}— & \mathrm{C} & —\mathrm{Cl} & + \mathrm{HCl} \\ & | & & & & & | & & \\ & \mathrm{H} & & & & & \mathrm{H} & & \end{array}$$

дихлорметан (хлористый метилен)

$$\begin{array}{ccccccccc} & \mathrm{Cl} & & & & & \mathrm{Cl} & & \\ & | & & & h\nu & & | & & \\ \mathrm{H}— & \mathrm{C} & —\mathrm{Cl} & + \mathrm{Cl_2} & \rightarrow & \mathrm{Cl}— & \mathrm{C} & —\mathrm{Cl} & + \mathrm{HCl} \\ & | & & & & & | & & \\ & \mathrm{H} & & & & & \mathrm{H} & & \end{array}$$

трихлорметан (хлороформ)

$$\begin{array}{ccccccccc} & \mathrm{Cl} & & & & & \mathrm{Cl} & & \\ & | & & & h\nu & & | & & \\ \mathrm{Cl}— & \mathrm{C} & —\mathrm{Cl} & + \mathrm{Cl_2} & \rightarrow & \mathrm{Cl}— & \mathrm{C} & —\mathrm{Cl} & + \mathrm{HCl} \\ & | & & & & & | & & \\ & \mathrm{H} & & & & & \mathrm{Cl} & & \end{array}$$

тетрахлорметан
(четыреххлористый углерод)

<u>Механизм этой реакции — радикальный, стадийный</u>

1-я стадия: инициирование

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}\,:\,\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}: \xrightarrow{h\nu} 2\,:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}\cdot$$

Под действием квантов света происходит гомолитический разрыв связи в молекуле хлора, образуются два атома хлора.

2-я стадия: рост цепи

$$:\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot \;+\; H\cdot|\,\underset{H}{\overset{H}{\ddot{\underset{..}{C}}}}:H \longrightarrow HCl \;+\; \cdot\underset{H}{\overset{H}{\ddot{\underset{..}{C}}}}:H$$

$$\cdot\underset{H}{\overset{H}{\ddot{\underset{..}{C}}}}:H \;+\; :\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot|\,\ddot{\underset{..}{Cl}}: \longrightarrow Cl:\underset{H}{\overset{H}{\ddot{\underset{..}{C}}}}:H \;+\; :\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot$$

и. т. д.

На этой стадии радикал взаимодействует с молекулой, при этом образуется новая молекула и новый радикал, последний в свою очередь реагирует с другой молекулой и т.д.

3-я стадия: обрыв цепи

$$:\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot + \cdot\underset{H}{\overset{H}{C}}—H \rightarrow Cl—\underset{H}{\overset{H}{C}}—H$$

$$:\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{..}{Cl}}: \rightarrow Cl_2$$

$$H—\underset{H}{\overset{H}{C}}\cdot + \cdot\underset{H}{\overset{H}{C}}—H \rightarrow H—\underset{H}{\overset{H}{C}}—\underset{H}{\overset{H}{C}}—H$$

Когда в реакционной среде накапливается большое количество свободных радикалов, они начинают объединяться в молекулы, так происходит обрыв цепи.

Замещение в молекулах гомологов метана идет уже не так однозначно, как в случае CH_4.

$$CH_3—CH_2—CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{h\nu} CH_3—CH_2—CH_2Cl + CH_3—CHCl—CH_3$$

1-хлорпропан, Т. кип.47^0C 2-хлорпропан, Т. кип.35^0C

Казалось бы, 1-хлорпропана должно получиться в 3 раза больше, чем 2-хлорпропана, т.к. атомов водорода при первичных атомах углерода, замещение которых дает 1-хлорпропан, в 3 раза больше, чем атомов водорода при вторичном атоме углерода, замещение которых дает 2-хлорпропан. На практике же выход 1-хлорпропана меньше. Причина — в механизме реакции:

$$:\ddot{Cl}\cdot + H \wr CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow HCl + \dot{C}H_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

$$:\ddot{Cl}\cdot + CH_3\text{-}\underset{H}{CH}\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_3 + HCl$$

В первом случае реакция идет через радикал — пропил, во втором —через изопропил.

В органической химии действует правило, которое позволяет определить направление реакции:

Химическая реакция идет, в основном, по тому из возможных направлений, где образуется более стабильная промежуточная частица (интермедиат).

При свободнорадикальном замещении промежуточные частицы —радикалы. Стабильность их определяется возможностью делокализации неспаренного электрона по соседним С—С - связям. Чем больше возможность такой делокализации, тем стабильнее радикал.

$\dot{C}H_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ — пропил; $CH_3\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_3$ — изопропил

В изопропильном радикале электрон делокализован по двум С—С-связям, а в пропильном — только по одной. Устойчивее изопропильный радикал, поэтому предпочтительнее второе направление реакции замещения. Это, однако, не исключает образование 1-хлорпропана, но его выход меньше.

На практике выход изомеров галогенирования гомологов метана зависит от соотношения двух факторов: статистического (количества замещаемых атомов водорода) и динамического (стабильности образующихся радикалов).

Так, хлорирование 2-метилпропана дает два изомера:

$$CH_3\text{—}\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}\text{—}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{300^0C} \underset{Cl}{\underset{|}{CH_2}}\text{—}\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}\text{—}CH_3 + CH_3\text{—}\overset{Cl}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}\text{—}CH_3$$

1-хлор-2- метилпропан 2-хлор-2-метилпропан

С точки зрения статистического фактора 1-хлор-2-метилпропана должно получиться в 9 раз больше, чем 2-хлор-2-метилпропана, т.е. 90% и 10% соответственно. С точки зрения термодинамического фактора больше должно быть второго продукта, т.к. трет-бутильный

радикал $CH_3\text{—}\dot{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}\text{—}CH_3$ стабильнее изобутильного $\dot{C}H_2\text{—}\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}\text{—}CH_3$.

Реальные выходы первого и второго продуктов — 67% и 33% соответственно.

Определите самостоятельно, какого продукта будет больше при галогенировании 2-метилбутана с точки зрения статистического и термодинамического факторов (расположите образующиеся монохлорпроизводные в порядке убывания их выхода).

При бромировании избирательность реакции замещения еще выше, т.е. выход 2-бромпропана в несколько раз превышает выход 1-бромпропана.

Фторирование свободным фтором идет со взрывом, поэтому на практике используется чрезвычайно редко и только в атмосфере жидкого азота. Для получения фторпроизводных алканов используют другие методы.

Иод нереакционноспособен по отношению к предельным углеводородам.

Хлорирование алканов может быть также проведено в темноте при температурах около 300^0C. В этих условиях механизм сходен с механизмом хлорирования, инициируемого светом, с тем отличием, что атомы хлора образуются путем термической диссоциации молекул хлора:

$$:\ddot{Cl}:\ddot{Cl}: \xrightarrow[\Delta]{} 2\ :\ddot{Cl}\cdot$$

1.4.4.2. Нитрование

Реакция обычно проводится в газовой фазе при повышенных температурах с использованием в качестве нитрующего агента азотной кислоты:

$$H{-}\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}\boxed{H + HO}{-}NO_2 \xrightarrow[\sim 425^0C]{} H{-}\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}NO_2 + H_2O$$

нитрометан

Механизм реакции—свободнорадикальный.

Нитрование пропана дает не только 1- и 2- нитропропаны, но также нитроэтан и нитрометан.

$CH_3CH_2CH_3 + HNO_3 \rightarrow$

$$CH_3CH_2CH_2NO_2 + CH_3{-}\underset{NO_2}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 + CH_3{-}CH_2{-}NO_2 + CH_3{-}NO_2$$

25% 40% 10% 25%

Нитрование проводят и в жидкой фазе (реакция Коновалова). Температура реакционной среды— 110-140^0C. Концентрация азотной кислоты — 15%.

1.4.4.3. Сульфирование

$$H{-}\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}\boxed{H + HO}{-}SO_3H \rightarrow H{-}\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}SO_3H + H_2O$$

метансульфокислота

Для этой реакции используют концентрированную серную кислоту, реакция идет при высокой температуре, механизм свободнорадикальный.

1-я стадия: инициирование

$HO : SO_3H \rightarrow HO^{\cdot} + {}^{\cdot}SO_3H$

2-я стадия: рост цепи

$$OH^{\cdot} + H{:}CH_3 \rightarrow {}^{\cdot}CH_3 + H_2O$$

$$^{\cdot}CH_3 + HSO_3{:}OH \rightarrow H_3C{:}SO_3H + OH^{\cdot}$$

3-я стадия: обрыв цепи

$HO^{\cdot} + {}^{\cdot}OH \rightarrow H_2O_2$

$HO^{\cdot} + {}^{\cdot}SO_3H \rightarrow H_2SO_4$

${}^{\cdot}SO_3H + {}^{\cdot}CH_3 \rightarrow CH_3 — SO_3H$

$HO^{\cdot} + {}^{\cdot}CH_3 \rightarrow CH_3OH$

1.5. Методы получения

1.5.1. Из нефти и газа

Основным источником алканов являются природный газ и нефть. Из газа и нефти их извлекают для использования в качестве топлива и химического сырья.

1.5.2. Из карбида алюминия

$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$

1.5.3. Метод Кольбе

Реакция А. Кольбе (1849) — электрохимическое окисление карбоновых кислот и их солей, сопровождающееся декарбоксилированием:

$$CH_3—COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

$$2CH_3—COO^- \xrightarrow{-2e} CH_3—CH_3 + 2\,CO_2$$

1.5.4. Из солей карбоновых кислот

Из ацетата натрия CH_3COONa — сплавление с натронной известью ($NaOH + 2CaO$) получают метан

$$CH_3COONa + NaOH \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

1.5.5. Синтез Вюрца

Используют для получения гомологов метана.

$$CH_3 — \boxed{Cl + 2Na + Cl} — CH_3 \xrightarrow[\Delta]{} CH_3—CH_3 + 2NaCl$$

Эта реакция галогенпроизводных алканов с металлическим натрием позволяет увеличивать углеродную цепочку и получать различные алканы:

$$2CH_3—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}—CH_3 + 2Na \xrightarrow[\Delta]{} CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3 + 2\,NaCl$$

1.5.6. Метод Гриньяра

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—Cl + Mg \xrightarrow[\text{эфир}]{\text{диэтиловый}} CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} — MgCl$$

изопропилмагнийхлорид
(реактив Гриньяра)

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}— \boxed{MgCl + HO}\,H \rightarrow CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} — H + MgOHCl$$

пропан

1.5.7. Прямой синтез

$$C + 2H_2 \xrightarrow[\Delta, p]{Ni} CH_4$$

1.6. Применение

В составе природного коксового и биогазов метан используют в качестве топлива. В промышленности его применяют для получения водорода (1), ацетилена (2), технического углерода (3), хлороформа $CHCl_3$, хлористого метилена CH_2Cl_2, четыреххлористого углерода CCl_4 (4), фреонов.

$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$ (1)

$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2$ (2)

$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ (3)

$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{h\nu,\ +Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CCl_4 \quad (4)$$

Пропан и бутан используются в виде “сжиженного газа” в тех местностях, где нет проводки природного газа (CH_4). Жидкие углеводороды используются как горючее для двигателей внутреннего сгорания в автомашинах, самолетах и т.д. Жидкие алканы широко используются в синтезе, на производстве и в быту в качестве растворителей.

Из гомологов метана при реакции изомеризации получают углеводороды разветвленного строения. Они используются в производстве каучуков и высококачественных сортов бензина. Высшие углеводороды служат исходными веществами для получения синтетических моющих средств.

Химическим путем предельные углеводороды часто превращают в непредельные углеводороды, химически более активные, из которых синтезируют органические вещества.

2. АЛКЕНЫ

2.1. Гомологический ряд. Номенклатура. Изомерия

АЛКЕНЫ — класс непредельных углеводородов с одной двойной связью.

Родоначальником гомологического ряда алкенов является этилен C_2H_4. Поскольку углерод четырехвалентен, структурная формула этилена имеет вид:

```
H       H
 \     /
  C = C
 /     \
H       H
```

Алкены, как и алканы, имеют свой гомологический ряд:

$CH_2 = CH_2$ C_2H_4 —этен (или этилен)

$CH_2 = CH—CH_3$ C_3H_6 — пропен (или пропилен)

$CH_2 = CH—CH_2—CH_3$ C_4H_8 — бутен (или бутилен) и т. д. В этом гомологическом ряду, как и в алканах, каждый последующий член отличается от предыдущего на гомологическую разницу CH_2. Общая формула алкенов — C_nH_{2n}. А названия алкенов образованы от названия алканов, только суффикс *-ан* заменяется на *-ен*. Алкены в химической литературе называют непредельными или ненасыщенными углеводородами. Это обусловлено их высокой химической активностью, они легко вступают в реакции с окислителями, обесцвечивают бромную воду, присоединяют водород, т.е. как бы насыщаются при взаимодействии с другими реагентами. Двойную связь С=С часто называют олефиновой, а алкены — олефинами (образующими масла). Эти термины возникли вследствие того, что газообразные алкены с низкой молекулярной массой дают при действии хлора или брома маслообразные продукты.

По правилам номенклатуры IUPAC, чтобы назвать алкен с разветвленной цепью:

1. Выбирают самую длинную углеродную цепь и нумеруют ее, начиная с того конца, к которому ближе двойная связь. Если двойная связь равноудалена от обоих концов, то нумеруют так, чтобы заместители получили меньшие номера.

2. Указывают положение и названия заместителей (радикалов).

3. Указывают цифрой положение двойной связи и дают название алкену.

3 2 1
$CH_3—C = CH_2$
|
CH_3
2-метил-1-пропен

1 2 3 4
$CH_2 = CH—CH_2—CH_3$
1-бутен

4 3 2 1
$CH_3—CH = C—CH_3$
|
CH_3
2-метил-2-бутен

1 2 3 4
$CH_3—C = C—CH_3$
| |
CH_3 CH_3
2,3-диметил-2-бутен

1 2 3 4 5
$CH_2 = C — CH — CH_2— CH_3$
| |
CH_3 C_2H_5
2-метил-3-этил-1-пентен

По Женевской номенклатуре цифра, указывающая положение двойной связи, ставится после названия алкена:

1 2 3 4
$CH_3—C = C—CH_3$
| |
CH_3 CH_3
2,3-диметилбутен-2

Для алкенов характерны три типа изомерии:
1. Изомерия углеродного скелета.
2. Изомерия положения двойной связи.
3. Цис-, транс-изомерия.

Первые два типа — это разновидности структурной изомерии, а цис-, транс- — разновидность пространственной изомерии. Рассмотрим классификацию типов изомерии:

И З О М Е Р И Я	Структурна я	Изомерия углеродного скелета
		Изомерия положения кратных связей
		Межклассовая изомерия
		Изомерия положения функциональных групп (будем рассматривать позднее)
	Пространственна я (или стерео-изомерия)	Оптическая изомерия
		Геометрическая изомерия (цис-, транс-)

1) $CH_2 = CH—CH_2—CH_3$ 1-бутен

```
CH2 = C—CH3
        |              2-метил-1-пропен
       CH3
```

1-Бутен и 2-метил-1-пропен имеют одинаковую молекулярную формулу C_4H_8, но строение их различно, различны и их свойства, следовательно, эти соединения являются изомерами. У первого изомера цепь неразветвленная, у второго — разветвленная, это пример изомерии углеродного скелета.

2) $CH_2 = CH—CH_2—CH_3$ 1-бутен

$CH_3—CH = CH—CH_3$ 2-бутен

1-Бутен отличается от 2-бутена только положением двойной связи, однако это различие в строении отражается на химических свойствах. Здесь мы имеем дело с изомерией положения двойной связи.

3)

```
H      H                 H      CH3
 \    /                   \    /
 C = C                    C = C
 /    \                   /    \
CH3   CH3                CH3          H
цис-2-бутен              транс-2-бутен
```

Если атомы водорода, стоящие при разных углеродных атомах, лежат по одну сторону плоскости двойной связи, изомер называется цис-изомером, если по разные стороны — транс-изомером (лат. *cis* — по эту сторону, *trans* — через)

Не для любого алкена характерен этот тип пространственной изомерии.

```
 X      Z      X       X          X       Y      X       Y
  \    /        \     /            \     /        \     /
   C = C         C = C              C = C          C = C
  /     \       /     \            /     \        /     \
 Y       L     Y       Z          X       Y      X       Z
```

есть цис-, транс-изомерия **нет цис-, транс-изомерии**

Цис-, транс-изомерии не будет, если хотя бы у одного из двух атомов углерода, соединенных двойной связью, оба заместителя будут одинаковыми. Поэтому не будет цис-, транс-изомерии у алкенов с концевой двойной связью.

```
CH2 = CH—CH—CH3
         |
         CH3                 нет цис-, транс-изомерии.
CH3—C = CH—CH3
    |
    CH3
```

Цис-, транс-изомерия — частный случай E, Z - изомерии. Например, трудно определить, где цис-, а где транс-изомеры, в следующем примере:

```
 CH3     C2H5     CH3     C3H7
   \     /          \     /
    C = C            C = C
   /     \          /     \
 H       C3H7     H       C2H5
```

Из каждой пары заместителей, стоящих при одном этиленовом атоме углерода, находят младший (относительная молекулярная масса которого меньше, строение — проще). Если младшие заместители расположены по одну сторону плоскости двойной связи, это Z-изомер (нем. *zusammen* — вместе), если по разные стороны — E - изомер (нем. *entgegen* — напротив).

```
 CH3   C2H5                      CH3   C3H7
   \     / младший                 \     /
    C = C                           C = C
   /     \                         /     \
  H      C3H7                     H      C2H5
младший                      младший  младший
      E - изомер                      Z-изомер
```

2.2. Строение

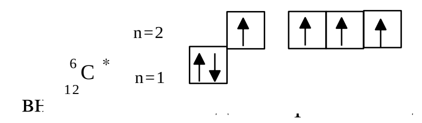
Физическими методами исследования были установлены длина углерод - углеродной связи (l) в молекуле этилена и валентный угол (α) между связями С—Н

```
      H     H
       \ l /
  α  ( C = C )  α
       /     \
      H     H
```

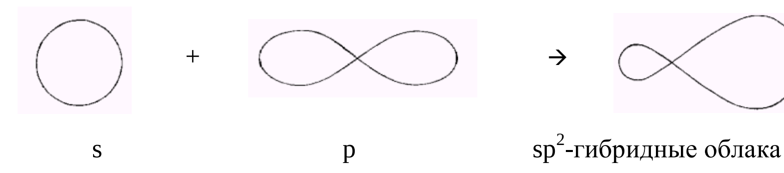
Они составляют
$\alpha = 120^{o}$; l = 0,134 нм

Следовательно, молекула этилена не является тетраэдром и двойная связь короче ординарной. Тетраэдрическая форма молекулы метана была обусловлена sp^3-гибридизацией орбиталей внешнего электронного слоя атома углерода.

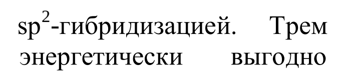
В молекуле этена другой тип гибридизации. Атом углерода образует здесь также четыре химические связи, т.е. он находится в возбужденном состоянии.

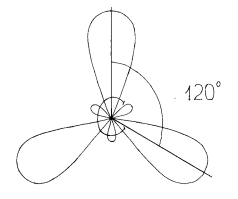


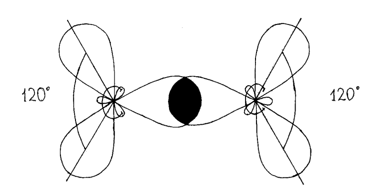
Отличие от метана в том, что у атома углерода при двойной связи в гибридизации участвуют только три орбитали вн… ве р-орбитали:



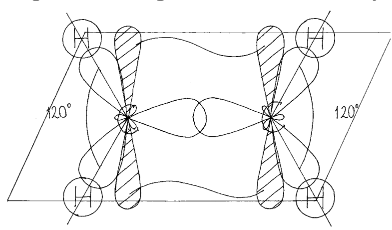
Этот тип гибридизации называется sp^2-гибридизацией. Трем неправильным объемным восьмеркам энергетически выгодно расположиться в плоскости под углом 120^0:


Такой же тип гибридизации у второго атома углерода при двойной связи:





Но у каждого из атомов углерода остается по одному электрону, расположенному на негибридных p-орбиталях, которые лежат в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы, и имеют форму правильных объемных восьмерок. Эти негибридные p-орбитали перекрываются над и под плоскостью молекулы, образуя связь. s-орбитали атомов водорода перекрываются с гибридными орбиталями атомов углерода:



Поскольку угол между гибридными орбиталями составляет 120^0, то и угол между связями С—Н 120^0.

Связь, образованная лобовым перекрыванием гибридных орбиталей атомов углерода, лежащая в плоскости молекулы на оси, соединяющей центры атомов, называется σ-связью.

Связь, образованная боковым перекрыванием p-орбиталей атомов углерода, лежащая в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы, называется π-связью.

Двойная связь состоит из σ- и π- связей. π-связь менее прочная, чем σ-связь, она легко разрывается под действием различных реагентов, этим обусловлена высокая химическая активность алкенов. Меньшая прочность π-связи по сравнению с σ-связью объясняется тем, что боковое перекрывание электронных облаков происходит в меньшей степени, чем лобовое, к тому же боковое перекрывание образуется на большем удалении от ядер атомов, чем лобовое. Все же когда появляется π-связь, атомы больше сближаются друг с другом, и двойная связь оказывается короче ординарной.

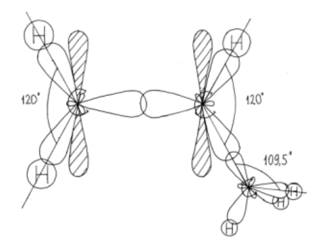
Согласно определению σ-связи, в молекулах алкенов связи С—Н являются σ-связями, а в алканах все связи — σ.

У гомологов этена наряду с атомами углерода при двойной связи, орбитали которых sp^2-гибридизированы, есть атомы углерода, орбитали которых находятся в sp^3-гибридизации:

$CH_2 = CH—CH_3$

sp^2 sp^2 sp^3

Это структуры со смешанным типом гибридизации:



Поскольку π-связь делает невозможным свободное вращение вокруг С—С -связи, то переход от цис- к транс-изомеру без разрыва химических связей невозможен.

2.3. Физические свойства

Физические свойства алкенов в основном сходны с соответствующими свойствами алканов. Алкены, в составе которых до пяти атомов углерода, при стандартных условиях — газы, с пентена до гексадекена —жидкости, с гексадекена $C_{16}H_{32}$ — при стандартных условиях —твердые вещества. Газы и жидкости — бесцветны. Газы не имеют запаха, у жидкостей — нерезкий запах. Этилен — газ без цвета и запаха, немного легче воздуха. В гомологическом ряду алкенов с увеличением молекулярной массы наблюдается увеличение температур кипения, плавления и плотности. Алкены нерастворимы в воде и полярных жидкостях, растворяются в неполярных растворителях (бензин, бензол, толуол и др.)

Если сравнить физические свойства алканов и алкенов, то можно заметить небольшие различия Т. пл. и Т. кип., плотности (d_4^{20}) у соединений, имеющих в своем составе одинаковое количество атомов углерода:

	Т. пл.	Т. кип.	d_4^{20}
Пентан	-129^0C	$36{,}1^0$C	0,626
1-пентен	-165^0C	$30{,}0^0$C	0,641

Температуры плавления и кипения несколько выше у предельных углеводородов. Среди цис-, транс - изомеров, как правило, транс-изомеры имеют более высокие температуры плавления, более низкие температуры кипения и плотность по сравнению с цис - изомерами.

2.4. Химические свойства

2.4.1. Горение

Поскольку углеводороды ряда этилена состоят из тех же химических элементов (C и H), что и предельные, они имеют общее с ними свойство — горючесть. Например, этилен горит на воздухе, образуя углекислый газ и воду.

$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + Q$

Гомологи этилена при повышенных температурах тоже реагируют с кислородом:

$2C_3H_6 + 9O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + Q$

$C_nH_{2n} + 3/2\ n\ O_2 \rightarrow n\ CO_2 + n\ H_2O$

Этилен, в отличие от метана, горит светящимся пламенем, что обусловлено более высоким процентным содержанием в нем углерода: углерод, образующийся при распаде молекул этилена от нагревания сгорает не сразу, частички его сначала раскаляются, вызывая светимость пламени, а лишь затем полностью сгорают в наружной его части.

2.4.2. Присоединение

2.4.2.1. Присоединение водорода (реакция гидрирования, или гидрогенизации)

Эта реакция идет при повышенной температуре и давлении в присутствии катализатора (никеля, платины или палладия):

$$CH_2 = CH_2 + H_2 \xrightarrow[\Delta,p]{Ni} CH_3—CH_3$$

```
                Ni
CH3—C = CH2 + H2  →  CH3—CH—CH3
    |             Δ, p     |
   CH3                    CH3
```

Предполагают, что реакция идет на поверхности твердого катализатора (никеля, платины или палладия). Молекулы алкена и водорода адсорбируются на катализаторе, здесь же происходит разрыв π-связи у алкена и присоединение молекулы водорода по месту

разрыва π-связи. Образовавшийся на поверхности катализатора алкан десорбируется (отрывается от поверхности катализатора) в пространство над катализатором (рис.2).

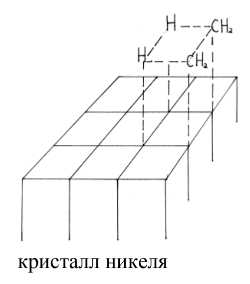


Рис.2. Схема, поясняющая гидрирование этилена на поверхности кристалла никеля

2.4.2.2. Присоединение галогенов (галогенирование)

Если пропустить этилен при обычных условиях через бромную воду, то красно-бурая жидкость быстро обесцветится. Анализ продукта реакции показал, что образовался бесцветный дибромэтан $C_2H_4Br_2$:

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \rightarrow \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}} — \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}$$

Так как в результате реакции между двумя реагентами образовался один продукт, она относится к типу присоединения. Для алканов такие реакции не характерны, поскольку алканы — насыщенные углеводороды, в них можно только заместить атомы водорода на другие, т.е. для алканов возможны реакции замещения.

В алкенах двойная связь есть совокупность σ- и π-связей, причем π-связь гораздо менее прочная, чем σ. π-связь и разрывается в реакциях присоединения:

$$CH_3—CH \overset{\pi}{\underset{\sigma}{=}} CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_3—\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}$$

Реакцию алкенов с бромной водой используют для доказательства непредельности соединения. Следовательно, обесцвечивание бромной воды — качественная реакция на алкены.

Рассмотрим механизм этой реакции. В молекуле брома под воздействием электронной плотности π-связи происходит смещение общей электронной пары к одному из атомов брома

и разделение зарядов — на одном из атомов брома появляется частичный отрицательный заряд, на другом — частичный положительный:

Молекула брома положительно заряженным концом подходит к двойной связи этена и ориентируется относительно ее. Получившийся комплекс носит название π-комплекса.

Анион брома $:Br:^{-}$ отщепляется, а катион $:Br^{+}$ присоединяется к атому углерода, при этом разрывается менее прочная π-связь. Так как второй атом углерода оказался лишенным электрона, на нем возникает положительный заряд. Данная заряженная частица называется σ-комплексом. σ-комплекс в этом случае представляет собой карбкатион:

σ-комплекс (карбкатион)

Атом брома в карбкатионе, имея неподеленные пары электронов, способен отдать их положительно заряженному атому углерода, при этом образуется катион бромония:

катион бромония

Положительный заряд теперь на атоме брома. Далее бромониевый катион взаимодействует с анионом брома:

$$H-\overset{H}{\underset{\diagdown}{C}}-\overset{H}{\underset{\diagup}{C}}-H \;\;(\overset{+}{Br}) \;+\; :\ddot{Br}:^{-} \longrightarrow H-\overset{H}{\underset{:Br:}{C}}-\overset{:Br:}{\underset{H}{C}}-H$$

Вы, наверное, заметили, что катион Br^{+} и анион Br^{-} присоединились с разных сторон плоскости молекулы этена, такое присоединение называется трансоидным. Из строения продукта данной реакции такой вывод сделать нельзя, т.к. вокруг простой связи С—С происходит вращение, и мы не узнаем трансоидно или цисоидно (с одной и той же стороны) присоединились ионы брома. Такой вывод был сделан при изучении реакций присоединения брома к циклическим алкенам. Например,

$$C_6H_{10} + Br_2 \longrightarrow C_6H_{10}Br_2$$

циклогексен транс-1,2-дибромциклогексан

Из этого примера видно, что присоединение идет трансоидно. В противном случае получили бы цис-1,2-дибромциклогексан:

(цис-1,2-дибромциклогексан: оба атома Br с одной стороны кольца)

В этой реакции мы можем выделить две стадии: присоединение катиона брома и присоединение аниона брома. Скорость стадийной реакции, как известно, определяется (говорят — лимитируется) самой медленной из стадий. В случае присоединения брома к алкенам самой медленной, т.е. лимитирующей, стадией является присоединение катиона брома.

Положительная частица (либо частица с недостатком электронной плотности) в органической химии называется электрофилом ("электролюб" в переводе с греческого).

Если скорость реакции лимитируется присоединением электрофила, то механизм данной реакции называется электрофильным присоединением.

Механизм реакций алкенов с галогенами, галогеноводородами, водой — электрофильное присоединение.

2.4.2.3. Присоединение галогеноводородов (гидрогалогенирование)

Так же легко, при обычных условиях, протекает взаимодействие алкенов с галогеноводородами:

$CH_2 = CH_2 + HCl \rightarrow CH_2—CH_2$

| |

H Cl

$$CH_3—CH = CH—CH_3 + HBr \rightarrow CH_3—CH_2—\underset{Br}{CH}—CH_3$$

Как пойдет реакция пропена с галогеноводородом? Будет образовываться смесь продуктов или же один из них?

$$\overset{2}{C}H_3\text{-}\overset{1}{C}H{=}CH_2 + HBr \xrightarrow{1} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Br$$

$$\xrightarrow{2} CH_3\text{-}CHBr\text{-}CH_3$$

Электрофильное присоединение галогеноводородов (и несимметричных реагентов вообще) протекает по ***правилу Марковникова*** (1870), а именно: ***атом водорода присоединяется к атому углерода, связанному с наибольшим числом атомов водорода (к более гидрогенизированному атому углерода).*** Поэтому при реакции пропилена с бромистым водородом образуется преимущественно 2-бромпропан.

В. В. Марковников сформулировал свое правило исходя из результатов опытов. Объяснение его было дано позднее, когда были изучены электронное строение алкенов, механизм реакций присоединения.

Рассмотрим механизм реакции электрофильного присоединения на примере взаимодействия этилена с бромоводородом:

$$CH_2{=}CH_2 + \overset{\delta+}{H} \rightarrow \overset{\delta-}{:Br:} \longrightarrow \underset{\pi\text{-комплекс}}{CH_2 \ddagger CH_2 \cdots \overset{\delta+}{H} \cdots \overset{\delta-}{:Br:}} \longrightarrow \underset{\sigma\text{-комплекс (карбкатион)}}{\overset{+}{C}H_2—CH_2(H)} \; - :Br:^- \xrightarrow{+ :Br:^-} \underset{\text{бромэтан}}{CH_3—CH_2Br}$$

Механизм этой реакции аналогичен механизму присоединения галогенов к алкенам. Также образуется π-комплекс — молекула бромоводорода ориентируется относительно двойной связи положительно заряженным концом (частичный положительный заряд — на атоме водорода), затем протон H^+ присоединяется, образуя σ- комплекс — карбкатион, и наконец, карбкатион присоединяет анион брома.

Этилен—симметричный алкен (плоскость симметрии можно провести через двойную связь), поэтому здесь равновероятно присоединение водорода к одному из атомов углерода при двойной связи. Если мы имеем дело с несимметричным алкеном, например пропиленом, то здесь возможны два направления электрофильного присоединения HBr:

$$CH_2{=}CH—CH_3 + \overset{\delta+}{H} \rightarrow \overset{\delta-}{:Br:} \longrightarrow CH_2 \ddagger CH—CH_3 \cdots \overset{\delta+}{H} \cdots \overset{\delta-}{:Br:} \xrightarrow{- :Br:^-}$$

Вспомните механизм реакции свободнорадикального замещения в алканах — реакция всегда преимущественно идет по тому из направлений, где образуется более устойчивая промежуточная частица (интермедиат). В механизме электрофильного присоединения интермедиатом является карбкатион. По первому направлению реакции получился карбкатион с положительным зарядом на вторичном атоме углерода, по второму — на первичном атоме углерода. Какой из них более стабилен?

Алкильные группы смещают электронную плотность к положительно заряженному углероду, причем две метильные группы делают это в большей степени, чем одна этильная.

Смещение электронной плотности σ - связи от атома (группы атомов) или к атому (группе атомов) называется индуктивным эффектом (I). Если группа атомов притягивает к себе электронную плотность σ-связи от углерода в органических соединениях, она обладает отрицательным индуктивным эффектом (–I), если электронная плотность смещена от группы атомов к углероду, то данная группа обладает положительным индуктивным эффектом (+I).

Атомы и группы с –I эффектом	**Атомы и группы с +I эффектом**
Галогены —Г Гидроксильная группа —OH Аминогруппа —NH_2 Карбонильная группа —CHO Карбоксильная группа —COOH Нитрильная группа —CN Сложноэфирная группа —COOR Нитрогруппа —NO_2 Сульфогруппа —SO_3H ПРИМЕР H | H—C—Cl | H (–I -эффект)	Алкильные радикалы Металлы ПРИМЕРЫ H—C≡C ← Na (+ I -эффект) H—C≡C ← CH_3 (+ I -эффект)

Смещение электронной плотности π-связи называется ***мезомерным эффектом (М)***. Мезомерный эффект также бывает отрицательным (–М) и положительным (+М). Если атом (группа атомов) притягивает к себе электроны углерод - углеродной π-связи, он обладает –М - эффектом. Если атом (группа атомов) смещает π- или р-электроны к углероду, атом обладает +М-эффектом.

$CH_2{=}CH{-}CH{=}O$ (с атомом H при C) –М-эффект

$CH_2{=}CH{-}\ddot{Br}:$ +М-эффект

Об электронных эффектах заместителей смотри подробнее тему "Ароматические углеводороды".

У двух метильных групп суммарный положительный индуктивный эффект больше, чем индуктивный эффект этильной группы:

$CH_3 \rightarrow \overset{+}{C}H \leftarrow CH_3$ $\overset{+}{C}H_2 \leftarrow CH_2—CH_3$

+I(CH_3) +I(CH_3 +I(C_2H_5)

$$2I(CH_3) > I(C_2H_5)$$

Меньший положительный заряд будет на атоме углерода первого карбкатиона (говорят: положительный заряд на атоме углерода более компенсирован), значит карбкатион с положительным зарядом на среднем атоме углерода более устойчив, чем карбкатион с положительным зарядом на крайнем атоме углерода. Реакция преимущественно идет по первому направлению, т.е. атом водорода присоединился в соответствии с правилом Марковникова — к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи.

Почему же нижеприведенная реакция идет против правила Марковникова?

$$CF_3—CH = CH_2 + HBr \rightarrow CF_3—CH_2—CH_2Br$$

Сравним устойчивость карбкатиона в случае, когда реакция идет по правилу Марковникова и против него:

по правилу: $CF_3—\overset{+}{C}H—CH_3$

против правила: $CF_3—CH_2—\overset{+}{C}H_2$

Все дело здесь в группе CF_3, которая оказалась рядом с положительно заряженным атомом углерода. Атомы фтора сильно электроотрицательны, они стягивают на себя электронную плотность связи С—F, в результате чего и вся группа CF_3 стягивает электронную плотность от углеродного атома при двойной связи, т.е. обладает отрицательным индуктивным эффектом (–I).

$CF_3 \leftarrow \overset{+}{C}H—CH_3$.

Притягивая к себе электроны, группа CF_3 увеличивает положительный заряд на атоме углерода. Во втором случае группа CF_3 более удалена от положительно заряженного углеродного атома, т.е. дестабилизирует карбкатион в меньшей степени. Более устойчивым оказывается второй интермедиат. Т.е. реакция формально идет против правила Марковникова, но ее направление вполне согласуется с современной формулировкой этого правила:

Электрофильное присоединение кислот к несимметричным алкенам идет преимущественно через более стабильный карбкатион.

М. С. Хараш (1939) показал, что в присутствии пероксидов присоединение бромистого водорода к пропену протекает против правила Марковникова. В соответствии с этим из пропена образуется 1-бромпропан. Этот так называемый пероксидный эффект связан с тем, что реакция протекает по радикальному механизму:

$$RO:OR \longrightarrow 2\ RO\cdot$$

пероксидное соединение

$$RO\cdot + H:Br \longrightarrow ROH + :Br\cdot$$

$$:Br\cdot + CH_2{-}CH{-}CH_3 \longrightarrow \begin{cases} 1:\ \dot{C}H_2(Br){-}\dot{C}H{-}CH_3 \\ 2:\ \dot{C}H_2{-}CH(Br){-}CH_3 \end{cases}$$

Более устойчив вторичный радикал, чем первичный, поэтому образуется 1-бромпропан:

$$CH_2(Br){-}\dot{C}H{-}CH_3 + H:Br \longrightarrow CH_2(Br){-}CH_2{-}CH_3 + :Br\cdot$$

2.4.2.4. Присоединение воды (гидратация)

Взаимодействие алкенов с водой требует присутствия катализатора— H_2SO_4.

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3{-}CH_2{-}OH$$

этиловый спирт

$$CH_3{-}CH = CH{-}CH_3 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_3$$

2-бутанол

В результате гидратации алкенов образуются спирты. Причем здесь тоже действует правило Марковникова: атом водорода молекулы воды

присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи, а гидроксильная группа — к менее гидрогенизированному атому углерода при двойной связи.

$$CH_2 = CH—CH_3 + H — OH \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH_2}}—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_3$$

2-пропанол

$$CH_3—CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}—CH_3 + H — OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3—\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH}}—\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}—CH_3$$

2-метил-2-бутанол

Механизм реакции гидратации:

$$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$$

$$CH_2 = CH_2 + H^+ \rightarrow \overset{+}{C}H_2—CH_3$$

$$\overset{+}{C}H_2—CH_3 + H\ddot{O}H \rightarrow \underset{\displaystyle H\ \ H}{\underset{/\ \backslash}{\underset{\displaystyle O}{\underset{|+}{CH_2}}}}—CH_3 \xrightarrow[-H_2SO_4]{+HSO_4^-} \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}—CH_3$$

2.4.3. Окисление

2.4.3.1. Гидроксилирование (взаимодействие с $KMnO_4$)

Если пропустить этилен через раствор перманганата калия, малиновая окраска раствора быстро обесцветится. Идет реакция окисления этилена. Впервые ее провел русский химик Е. Е. Вагнер (1888). Обозначим окислитель $KMnO_4$ — [O]:

$$CH_2 = CH_2 + \boxed{[O] + H}OH \rightarrow \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

этиленгликоль

Обесцвечивание на холоду щелочного раствора $KMnO_4$ и выпадение коричневого осадка MnO_2 (проба Байера) — качественная реакция на кратные связи.

В более жестких условиях (например, в кислой среде при небольшом нагревании) происходит полное окисление до карбоновых кислот:

$$CH_2(OH)\text{—}CH_2(OH) \xrightarrow[\Delta]{[O],\ H^+} 2\ H\text{—}C(=O)\text{—}OH \xrightarrow[\Delta]{[O]} 2\ HO\text{—}C(=O)\text{—}OH \rightarrow 2\ CO_2 + 2\ H_2O$$

муравьиная кислота; угольная кислота

$$CH_3\text{—}CH{=}CH\text{—}CH_2\text{—}CH_3 + [O + H_2O] \rightarrow CH_3\text{—}CH(OH)\text{—}CH(OH)\text{—}CH_2\text{—}CH_3$$

2-пентен

$$\xrightarrow[\Delta]{[O],\ H^+} CH_3\text{—}C(=O)\text{—}OH + HO\text{—}C(=O)\text{—}CH_2\text{—}CH_3$$

уксусная кислота; пропионовая кислота

2.4.3.2. Озонолиз (реакция Гарриеса)

К. Гарриес (1910) нашел, что уже при низких температурах озон быстро присоединяется по двойной связи C=C с образованием озонидов, которые в зависимости от условий распадаются с образованием карбонильных соединений:

$$R_1R_2C{=}CHR + O_3 \xrightarrow{Zn\ +\ CH_3COOH} R_1\text{—}C(=O)\text{—}R_2 + R\text{—}C(=O)\text{—}H$$

$$R_1R_2C{=}CHR + O_3 \xrightarrow{H_2O_2} R_1\text{—}C(=O)\text{—}R_2 + R\text{—}C(=O)\text{—}OH$$

алкен; озон

Для доказательства строения алкенов можно использовать реакцию окисления с $KMnO_4$ и озонолиз. Так при полном окислении (взаимодействие с $KMnO_4$ при нагревании в кислой среде и озонирование с последующей обработкой перекисью водорода) изомерные алкены

формулы C_4H_8 дают различные продукты реакции, идентифицируя которые можно установить строение исходного алкена:

$$CH_2=CH—CH_2—CH_3 \xrightarrow{[O]} H_2CO_3 (\rightarrow H_2O + CO_2) + CH_3—CH_2—C(=O)—OH$$

пропионовая кислота

$$CH_3—CH=CH—CH_3 \xrightarrow{[O]} 2\ CH_3—C(=O)—OH$$

уксусная кислота

$$CH_2=C(CH_3)—CH \xrightarrow{[O]} H_2CO_3 (\rightarrow H_2O + CO_2) + O=C(CH_3)—CH_3$$

ацетон

2.4.4. Полимеризация

Молекулы этиленовых углеводородов могут соединяться друг с другом, образуя длинные цепи. Например, из этилена получают хорошо известный полиэтилен. При этом соединяются в длинные цепи сотни и тысячи молекул этилена, что схематично можно изобразить так:

$$CH_2=CH_2 + CH_2=CH_2 + CH_2=CH_2 + ... \rightarrow —CH_2—CH_2— +$$
$$+ —CH_2—CH_2— + —CH_2—CH_2— + ... \rightarrow ...—CH_2—CH_2—CH_2—...$$

Образуется высокомолекулярное вещество, состоящее из макромолекул (греч. *макрос* — большой).

Процесс соединения одинаковых молекул в более крупные молекулы называется реакцией полимеризации, а продукт — полимером.

Низкомолекулярное вещество, вступающее в реакцию полимеризации (в нашем случае — этилен), носит название ***мономера*** (*моно* — один, *поли* — много).

Более кратко полимеризацию можно выразить в следующем виде:

$$n\ CH_2=CH_2 \rightarrow (—CH_2—CH_2—)_n$$

этилен — полиэтилен

Группа, многократно повторяющаяся в молекуле полимера, называется ***структурным звеном***. Число структурных звеньев равно числу молекул

мономера, объединившихся в макромолекулу. Оно обозначается буквой n и называется ***степенью полимеризации***.

При производстве полимеров путем соответствующих реакций лишь в исключительных случаях получают индивидуальные вещества, в которых макромолекулы имеют один и тот же суммарный состав, одинаковую относительную молекулярную массу и ту же самую частоту повторения структурных единиц. Поэтому полимеры характеризуются средней относительной молекулярной массой М отн. и средней степенью полимеризации n.

Этилен полимеризуется в зависимости от условий в линейные и разветвленные полимеры. Линейные полимеры состоят из макромолекул, в которых структурные фрагменты связаны между собой в линейные цепи:

$$...—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—...$$

Разветвленный полиэтилен:

```
...—CH2—CH2—CH—CH2—CH2—CH2—CH—CH2 — ...
            |                 |
           CH2               CH2
            |                 |
           CH2               CH2
            |                 |
           ...               ...
```

Разветвления в различных молекулах располагаются нерегулярно.

Полиэтилен получают с 1933 г. при давлениях $1,5 * 10^8 — 3 * 10^8$ Па и температурах 150 — 320^0С. В качестве инициатора при этом служит кислород, а в последнее время также пероксиды. Полученный таким образом ***полиэтилен высокого давления*** имеет сильно разветвленное строение и молекулярную массу вплоть до 50.000.

В присутствии катализатора Циглера — Натта ($TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$) удается проводить полимеризацию этилена при температурах 60-150^0С и давлении $0,1 * 10^6 — 1 * 10^6$ Па. При этом образуются линейные полимеры. В зависимости от условий молекулярная масса такого ***полиэтилена низкого давления*** колеблется в пределах от 10.000 до 3.000.000.

Полиэтилен обладает хорошими механическими и электрическими свойствами, он устойчив к действию кислот и оснований. Большие количества полиэтилена выпускаются в виде пленки, используются для изготовления коррозийно-устойчивых трубопроводов и аппаратуры, а также предметов домашнего обихода.

Полипропилен получают полимеризацией пропилена на катализаторах Циглера — Натта:

$$n\,CH_2=CH(CH_3) \xrightarrow[\Delta,\ p]{[TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3]} (\text{—}CH_2\text{—}CH(CH_3)\text{—})_n$$

пропилен → полипропилен

Полипропилен обладает более высокой прочностью на разрыв и более высокой температурой плавления, чем полиэтилен низкого давления, что позволяет использовать его в промышленности для изготовления волокон, трубопроводов, а также в аппаратуростроении для химической промышленности.

Полиизобутилен получают по реакции, уравнение которой:

$$n\,CH_2=C(CH_3)\text{—}CH_3 \xrightarrow[100...700^0C]{BF_3} (\text{—}CH_2\text{—}C(CH_3)_2\text{—})_n$$

изобутилен → полиизобутилен

Используется как добавка к смазочным маслам, клеям и каучуку.

Полистирол получают полимеризацией стирола:

$$n\,CH_2=CH\text{—}C_6H_5 \longrightarrow (\text{-}CH_2\text{-}CH(C_6H_5)\text{-})_n$$

стирол → полистирол

Используется для производства предметов широкого потребления, игрушек, упаковочных материалов и др. (см. подробнее разд. 6.6)

Поливинилхлорид (ПВХ) получают полимеризацией винилхлорида:

$$n\,CH_2{=}CH(Cl) \rightarrow (-CH_2-CH(Cl)-)_n$$

винилхлорид ПВХ

ПВХ используется для производства труб, пленки, искусственной кожи изоляции проводов, покрытия полов.

Политетрафторэтилен (тефлон) получают из тетрафторэтилена:

$$n\,CF_2 = CF_2 \xrightarrow{p,\,H^+} (-CF_2-CF_2-)_n$$

тетрафторэтилен политетрафторэтилен

Используется как уплотнительный материал и в производстве посуды с антипригарным покрытием.

Полиакрилонитрил представляет собой искусственное волокно — заменитель шерсти. Получают его с помощью следующей реакции:

$$n\,CH_2{=}CH(CN) \rightarrow (-CH_2-CH(CN)-)_n$$

акрилонитрил полиакрилонитрил

Поливинилацетат получают полимеризацией винилацетата:

$$n\,CH_2{=}CH(O-C(=O)-CH_3) \xrightarrow{\text{перекись}} (-CH_2-CH(OCOCH_3)-)_n$$

винилацетат поливинилацетат

Используется для изготовления лакокрасочных покрытий.

Полиметилметакрилат получают в соответствии с уравнением:

$$n\,CH_2{=}C(CH_3)(COOCH_3) \xrightarrow{\text{перекись}} (-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-)_n$$

метилметакрилат полиметилметакрилат

Используется в авиа- и автомобилестроении для изготовления небьющихся "стекол" (органическое стекло).

Большинство реакций полимеризации алкенов, имеющих промышленное значение, протекает по цепному механизму и может быть отнесено к анионным, катионным и свободнорадикальным реакциям в зависимости от характера соединения, обуславливающего рост цепи.

С цепными реакциями вы встречались в теме "Алканы". Реакции галогенирования, нитрования, сульфирования идут по цепному механизму, который включает в себя три основных стадии: инициирование, рост цепи, обрыв цепи.

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

При анионно - цепном механизме полимеризация алкена инициируется атакой нуклеофила (частицы-"ядролюба", т.е. отрицательно заряженной, либо частицы с повышенной электронной плотностью), например алкоголята щелочного металла, реактива Гриньяра и др. Обозначим нуклеофил Y^-:

1-я стадия: инициирование

$$Y^{-}: + CH_2\ddot{-}CH_2 \longrightarrow Y\text{-}CH_2\text{-}\ddot{C}H_2^{-}$$

карбанион

Этот карбанион вступает в реакцию со следующей молекулой этилена.

2-я стадия: рост цепи

$$Y\text{-}CH_2\text{-}\ddot{C}H_2^{-} + CH_2\ddot{-}CH_2 \longrightarrow Y\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\ddot{C}H_2^{-}$$

$$Y\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\ddot{C}H_2^{-} + CH_2\ddot{-}CH_2 \longrightarrow Y\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\ddot{C}H_2^{-}$$

$$Y\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\ddot{C}H_2^{-} + n\ CH_2{=}CH_2 \longrightarrow Y(\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-})_n\text{-}CH_2\text{-}\ddot{C}H_2^{-}$$

$$Y\ (\text{—}CH_2\text{-}CH_2\text{-})_n\text{-}CH_2\text{-}\ddot{C}H_2^{-} + H^{+} \rightarrow Y\ (\text{-}CH_2\text{-}CH_2\ \text{-})_n\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

Анионная полимеризация алкенов осуществляется с большим трудом, т.к. для алкенов характерно электрофильное присоединение, а не нуклеофильное, и немногие нуклеофилы способны присоединяться по двойной связи. Анионная полимеризация осуществляется легко только для алкенов с электроноакцепторными заместителями при атомах углерода при двойной связи. Так, в акрилонитриле $CH_2 = CH$ (с группой CN при атоме CH)

группа —CN — электроноакцепторная, она стягивает на себя электронную плотность от атома углерода при двойной связи, что делает возможным анионную атаку.

1-я стадия:

$$C_2H_5\ddot{\underset{..}{O}}{:}^{-} + CH_2\ddot{-}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow C_2H_5O\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{\ddot{C}H^{-}}}$$

этилат-
анион

2-я стадия: $C_2H_5O\text{-}CH_2\text{-}\ddot{C}H^- + CH_2\text{=}CH(CN) \rightarrow C_2H_5O\text{-}CH_2\text{-}CH(CN)\text{-}CH_2\text{-}\ddot{C}H^-(CN)$

$$C_2H_5O—CH_2—CH(CN)—CH_2—CH^-(CN) + n\ CH_2 = CH(CN) \rightarrow$$

$$\rightarrow C_2H_5O—CH_2—CH(CN)—(—CH_2—CH(CN)—)_n—CH_2—\ddot{C}H^-(CN)$$

3-я стадия: $C_2H_5O—CH_2—CH(CN)—(—CH_2—CH(CN)—)_n—CH_2—\ddot{C}H^-(CN) + HOH \xrightarrow{-OH^-}$

$$\rightarrow C_2H_5O—CH_2—CH(CN) — (—CH_2—CH(CN)—)_n—CH_2—CH_2(CN)$$

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Полимеризация алкена при действии кислых агентов протекает по механизму, сходному с механизмом присоединения галогеноводородов по двойной связи. На первой стадии протон кислоты присоединяется к алкену, образуя карбкатион. Этот карбкатион взаимодействует со следующей молекулой алкена и образуется катион с более длинной цепью. Многократное повторение этого процесса может привести к катиону высокой молекулярной массы. Обрыв цепи происходит в результате отрыва протона.

1-я стадия: $CH_2 = CH_2 \xrightarrow{+H^+} CH_3—\overset{+}{C}H_2$

2-я стадия: $CH_3\text{-}\overset{+}{C}H_2 + CH_2\text{=}CH_2 \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\overset{+}{C}H_2$

$$CH_3—CH_2—CH_2—\overset{+}{C}H_2 + n\ CH_2 = CH_2 \rightarrow CH_3—CH_2(—CH_2—CH_2—)_n—CH_2—\overset{+}{C}H_2$$

3-я стадия: $CH_3\text{-}CH_2\text{-}(CH_2\text{-}CH_2\text{-})_n\text{-}CH(H)\text{-}\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{-H^+} CH_3\text{-}CH_2\text{-}(\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-})_n\text{-}CH\text{=}CH_2$

Этилен по катионному механизму полимеризуется с трудом, т.к. в нем нет электронодонорных групп, которые бы стабилизировали образующийся при присоединении протона карбкатион. Намного легче по этому механизму полимеризуется 2-метил-1-пропен (изобутилен).

В качестве инициаторов используют серную кислоту, фтороводород и другие кислоты Бренстеда или Льюиса (например, BF_3).

СВОБОДНОРАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Этилен может полимеризоваться в присутствии перекиси как катализатора при высоком давлении (1000 атм. и более), температуре выше 100^0C. Стадия инициирования состоит в атаке свободными радикалами, а рост цепи происходит путем последовательного присоединения к молекулам этилена:

1-я стадия: инициирование $H\text{-}O\,\vdots\,O\text{-}H \xrightarrow{\Delta} 2\,HO\cdot$

2-я стадия: рост цепи

$$HO\cdot + CH_2 \vdots CH_2 \longrightarrow HO\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H_2$$

$$HO\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H_2 + CH_2 \vdots CH_2 \longrightarrow HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H_2$$

$$HO—CH_2—CH_2—CH_2—\dot{C}H_2 + n\ CH_2 = CH_2 \rightarrow HO—CH_2—CH_2—(—CH_2—CH_2—)_n—CH_2—\dot{C}H_2$$

3-я стадия: обрыв цепи

$$HO—CH_2—CH_2—(—CH_2—CH_2—)_n—\dot{C}H_2—CH_2 + HO\cdot \rightarrow$$
$$\rightarrow HO—CH_2—CH_2—(—CH_2—CH_2—)_n—CH_2—CH_2—OH$$

На стадии обрыва цепи радикалы попарно объединяются. Этот процесс называется рекомбинацией радикалов.

2.5. Методы получения

2.5.1. Дегидрирование алканов

Дегидрирование — это реакция отщепления водорода. Она протекает в тех же условиях, что и реакция гидрирования, т.е. присоединение водорода при повышенных температуре и давлении и присутствии катализатора (никеля, платины или палладия):

$$\underset{\boxed{H\quad H}}{CH_2—CH_2} \xrightarrow[\Delta,\ p]{Ni} CH_2 = CH_2 + H_2$$

$$CH_3—\underset{H}{\underset{|}{CH}}—\underset{H}{\underset{|}{CH_2}} \xrightarrow[p,\ \Delta]{Ni} CH_3—CH = CH_2 + H_2$$

При дегидрировании бутана возможно образование двух продуктов реакции — 1-бутена и 2-бутена:

$$\underset{\boxed{H\;\;H\;\;H}}{CH_2\text{—}CH\text{—}CH\text{—}CH_3} \xrightarrow[-H_2,\ p,\ \Delta]{Ni} CH_3\text{—}CH\text{=}CH\text{—}CH_3 + CH_2\text{=}CH\text{—}CH_2\text{—}CH_3$$

Однако образуется преимущественно 2-бутен. Причина этого — повышенная устойчивость алкена с более замещенной двойной связью, т.е. когда двойная связь находится в середине молекулы.

2.5.2. Дегалогенирование алкилгалогенидов

Если в лаборатории имеется дигалогенпроизводное — алкан с атомами галогена при соседних углеродных атомах, то алкен можно получить, отщепив молекулу галогена:

$$\underset{\boxed{Cl\;\;\;Cl}}{CH_2\text{—}CH\text{—}CH_3} \xrightarrow[-ZnCl_2]{Zn\text{ (пыль)},\Delta} CH_2 = CH\text{—}CH_3$$

Дегалогенирующим агентом служит цинковая пыль.

2.5.3. Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов

Моногалогензамещенные алканы (т.е. алканы, в молекулах которых один атом водорода замещен на галоген) подвергают нагреванию со спиртовым раствором гидроксида калия. В этих условиях отщепляется галогеноводород:

$$\underset{H\;\;\;\;Cl}{CH_2\text{—}CH_2} \xrightarrow[-KCl;\ -H_2O]{KOH\text{ (спирт.)},\ \Delta} CH_2 = CH_2$$

$$\underset{\boxed{H\;\;Cl\;\;H}}{CH_3\text{—}CH\text{—}CH\text{—}CH_2} \xrightarrow[-KCl;\ -H_2O]{KOH\text{ (спирт.)},\Delta} CH_3\text{—}CH = CH\text{—}CH_3 + CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH = CH_2$$

Так же, как при дегидрировании, здесь возможны два направления реакции дегидрохлорирования 2-хлорбутана, и по той же самой причине

(образование более устойчивого алкена с более замещенной двойной связью) в основном образуется 2-бутен.

Это впервые установил русский ученый А. М. Зайцев (1875) и сформулировал правило, согласно которому при отщеплении галогеноводородов от алкилгалогенидов и воды от спиртов водород отщепляется от менее гидрогенизированного атома углерода.

Современная формулировка правила Зайцева:

При отщеплении галогеноводородов от алкилгалогенидов и воды от спиртов реакция идет по тому направлению, где образуется более устойчивый алкен, т.е. алкен с более замещенной двойной связью.

Механизм этих реакций рассмотрен в теме «Галогенпроизводные углеводородов»

2.5.4. Дегидратация спиртов

Реакция отщепления воды от спиртов идет при нагревании в присутствии катализатора — концентрированной серной кислоты:

$$\underset{\boxed{\text{H}\quad\quad\text{OH}}}{CH_2—CH_2} \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4(к)} CH_2 = CH_2$$

$$CH_3—\underset{\text{OH}}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4(к)} CH_3—CH = CH—CH_3$$

2.6. Отдельные представители. Применение

Благодаря высокой химической активности углеводороды ряда этилена являются ценным сырьем для синтеза многих органических веществ, поэтому в качестве горючего они не используются.

Этилен находится в больших количествах в коксовых газах и газах очистки нефтеперерабатывающих установок и выделяется оттуда путем низкотемпературной перегонки. Все увеличивающаяся потребность в этом исходном продукте тяжелого органического синтеза может быть, однако, удовлетворена лишь путем высокотемпературного пиролиза этана и других алканов при 800 — 900^{0}C.

Подходящим методом получения этилена в лаборатории является дегидратация этилового спирта под действием концентрированной серной кислоты и нагревании до 170^0С.

Этилен представляет собой бесцветный, почти нерастворимый в воде газ, горящий светящимся пламенем и образующий с воздухом взрывчатые смеси.

Этилен используют для получения этилового спирта, уксусного альдегида, винилхлорида и стирола, но главным образом для производства полиэтилена. Следует также упомянуть об использовании этилена для ускорения созревания фруктов. Это позволяет транспортировать не созревшие плоды, например бананы, до места назначения, где в атмосфере этилена они затем быстро дозревают. Хлорированием этилена получают важнейший растворитель 1,2-дихлорэтан, гидрохлорированием — средство для анестезии — хлорэтан.

Пропилен выделяют из газов нефтепереработки и в больших количествах используют для получения изопропилового спирта, аллилхлорида (3-хлорпропена) и полипропилена.

1-бутен, транс-2-бутен, цис-2-бутен, изобутилен (2-метилпропен) получают в промышленных масштабах из газов крекинга или перегонкой нефти, а также дегидрированием соответствующего алкана. 1-бутен и изомерные 2-бутены служат для производства 1,3-бутадиена и 2-бутанола. Из изобутилена получают трет- бутиловый спирт (2-метил-2-пропанол).

Мускалур (цис-9-трикозен) представляет собой половое вещество самки домашней мухи. Это вещество вырабатывается специальной железой в задней части тела самки и специфически привлекает самцов. Отвечающие за запах клетки на конце антенн самцов мух настолько чувствительны, что буквально несколько молекул полового вещества уже вызывают раздражение и нервные импульсы. Такого рода вещества, которые в крайне малых концентрациях влияют на поведение животных, называются феромонами. Мускалур синтезирован с помощью реакции Виттига:

$$CH_3(CH_2)_7\text{—}\overset{-}{C}H\text{ — }\overset{+}{P}(C_6H_5)_3 + H\text{—}C(=O)\text{—}(CH_2)_{12}\text{—}CH_3 \xrightarrow[-(C_6H_5)_3PO]{} $$

$$\rightarrow \quad (H)(C_8H_{17})C=C(H)(C_{13}H_{27})$$

мускалур

С помощью синтетически полученных феромонов можно осуществлять направленную борьбу с вредными насекомыми, привлекая самцов и уничтожая их с помощью инсектицидов.

3. АЛКИНЫ

3.1. Гомологический ряд. Номенклатура. Изомерия

АЛКИНЫ — класс непредельных углеводородов с тройной связью.

Родоначальником гомологического ряда алкинов является ацетилен C_2H_2. Его структурная формула H—C ≡ C—H

Гомологический ряд алкинов:

C_2H_2 — этин (ацетилен — историческое название) CH ≡ CH

C_3H_4 — пропин CH ≡ C—CH_3

C_4H_6 — 1-бутин CH ≡ C—CH_2—CH_3

C_5H_8 — 1-пентин CH ≡ C—CH_2—CH_2—CH_3

C_6H_{10} — 1-гексин CH ≡ C—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3 и т.д.

Общая формула алкинов C_nH_{2n-2}. Названия алкинов соответствуют названиям алканов с таким же числом атомов углерода, с той лишь разницей, что суффикс -*ан* заменяется на -*ин*.

Алкины, как и алкены, называют непредельными или ненасыщенными углеводородами, поскольку ацетилен и его гомологи обладают высокой химической активностью: обесцвечивают бромную воду, взаимодействуют с окислителями, с галогеноводородами, причем присоединяют количество реагента в 2 раза большее, чем соответствующие им алкены. Присоединяя галогены, галогеноводороды, водород, алкины “насыщаются до предела”, отсюда название — ненасыщенные, непредельные.

По правилам номенклатуры IUPAC, для того чтобы назвать алкин с разветвленной цепью:

1. Выбирают самую длинную углерод - углеродную цепь и нумеруют ее, начиная с того конца, ближе к которому тройная связь. Если тройная связь равноудалена от обоих концов, то нумеруют цепь так, чтобы заместители получили меньшие номера.

2. Указывают положение и название заместителей (радикалов).

3. Указывают цифрой положение тройной связи и дают название алкину:

```
 1    2    3    4
CH ≡ C—CH—CH3
          |
         CH3
3-метил-1-бутин
```

```
                    CH3
 1     2    3   4|    5
CH3—C ≡ C—C—CH3
                  |
                 CH3
4,4-диметил-2-пентин
```

```
                CH3
6     5   4   3  2|   1
CH3—C—C ≡ C—C—CH3
       |         |
      CH3       CH3
2,2,5-триметил-3-гексин
```

```
                         CH3
1     2    3   4     5/   6
CH3—C ≡ C—CH—CH—CH3
                |
               C2H5
5-метил-4-этил-2-гексин
```

```
CH3—CH2—CH—CH—C ≡ C—CH3
         |    |
       C2H5 C3H7
5-этил-4-пропил-2-гептин
```

Для алкинов характерны два типа изомерии:

1. Изомерия углеродного скелета.
2. Изомерия положения тройной связи.

Оба этих типа изомерии — разновидности структурной изомерии. Пространственная изомерия не характерна для алкинов.

1) $CH \equiv C—CH_2—CH_2—CH_3$ 1-пентин

```
CH ≡ C—CH—CH3
         |            3-метил-1-бутин
        CH3
```

Изомерия углеродного скелета характерна для алкинов, начиная с пентина. Попробуйте написать изомеры углеродного скелета для бутина.

2) $CH \equiv C—CH_2—CH_3$ 1-бутин
$CH_3—C \equiv C—CH_3$ 2-бутин

Изомерия положения тройной связи начинается для алкинов с бутина.

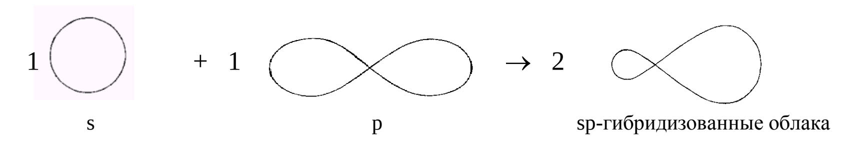
3.2. Строение

Длина тройной углерод - углеродной связи 0,120 нм, тройная связь короче, чем ординарная и двойная. Валентный угол $\alpha = 180^0$:

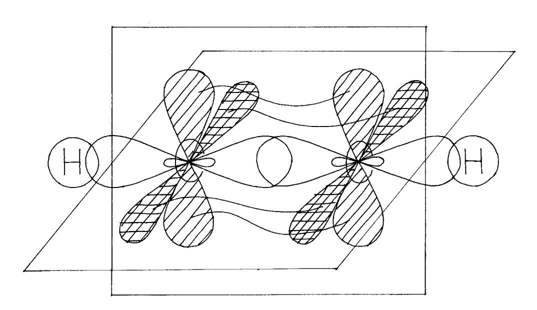
$$\overset{180^0}{H—C \equiv C—H}$$

|<—>|
0,120 нм

Тройная связь состоит из одной σ- и двух π-связей. Поскольку орбитали π-электронов не гибридизируются, две р-орбитали каждого из атомов углерода при тройной связи не принимают участие в гибридизации и имеют форму правильных объемных восьмерок.



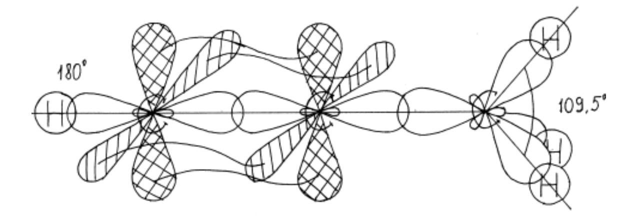
Наиболее выгодное расположение в пространстве двух гибридных облаков — под углом 180^0 на одной линии, поэтому форма молекулы ацетилена — линейная. А два негибридизованных облака располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях. Второй углеродный атом при тройной связи имеет такое же строение:



Одна гибридная орбиталь атома углерода при тройной связи перекрывается с гибридной орбиталью второго атома углерода при тройной связи, а другая гибридная орбиталь образует химическую связь с атомом водорода, перекрываясь с s-орбиталью водорода (так образуются σ-связи). Негибридизованные р-орбитали атомов углерода перекрываются во взаимно перпендикулярных плоскостях, образуя π-связи.

Поскольку π-связи менее прочные, чем σ-, то в химических реакциях разрываются π-связи так же легко, как у алкенов.

У гомологов ацетилена наряду с sp-гибридизованными атомами углерода (при тройной связи) есть sp^3-гибридизованные атомы углерода:



sp sp sp^3
$CH \equiv C—CH_3$
Обобщим сведения в табл.5:

Таблица 5. Типы гибридизации атомов углерода и строение молекулы углеводорода

Углеводород	Тип гибридизации атомов углерода	Кратность связи	Валентный угол (угол между связями)	Длина углерод-углеродной связи	Форма молекулы
Этан	sp^3	Простая или одинарная (σ-связь)	109^0	0,154	Тетраэдрическая
Этилен	sp^2	Двойная (1 σ- и 1 π–связь)	120^0	0,134	Плоская
Ацетилен	sp	Тройная (1 σ- и 2 π-связи)	180^0	0,120	Линейная

3.3. Физические свойства

Агрегатное состояние алкинов при нормальных условиях аналогично соответствующим алканам и алкенам: при комнатной температуре и нормальном давлении ацетилен, пропин и 1-бутин находятся в газообразном состоянии. 2-бутин имеет температуру кипения 27^0С. Высшие алкины при стандартных условиях представляют собой твердые вещества. Подобно алкенам и алканам, алкины нерастворимы в воде, но растворимы в неполярных органических растворителях.

Газы и жидкости бесцветны. В больших концентрациях — токсичны. Ацетилен — немного легче воздуха, без цвета и запаха.

Температуры кипения, температуры плавления и плотности алкинов несколько выше, чем у соответствующих алканов и алкенов. 1-Алкины, подобно н-алканам и 1-алкенам, образуют гомологический ряд, в котором по мере возрастания длины цепи наблюдается закономерное изменение физических свойств.

3.4. Химические свойства

3.4.1. Горение

Сгорание ацетилена в чистом кислороде дает пламя с температурой 2800^0C.

$$2\,C_2H_2 + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2H_2O + Q$$

При горении ацетилена на воздухе выделяется большое количество копоти. В ацетилене самое высокое процентное содержание углерода по сравнению с этаном и этиленом, на воздухе без избытка кислорода весь углерод не успевает окислиться до CO_2 и в виде сажи удаляется из области пламени. Если же кислород взят в избытке, то ацетилен горит без копоти светящимся пламенем.

3.4.2. Термическое разложение

Ацетилен гораздо менее устойчив в отношении распада на элементы, чем этилен или этан:

$$CH \equiv CH \rightarrow 2C + H_2 + 54{,}2 \text{ ккал}$$

$$CH_2 = CH_2 \rightarrow 2C + 2H_2 + 12{,}5 \text{ ккал}$$

$$CH_3—CH_3 \rightarrow 2C + 3H_2 - 20{,}2 \text{ ккал}$$

3.4.3. Реакции присоединения к алкинам

3.4.3.1. Гидрирование

При взаимодействии с водородом алкины ведут себя как типичные ненасыщенные соединения с двумя π-связями, способными разрываться:

$$H—C \equiv C—H + H_2 \xrightarrow[\Delta,p]{kat} \underset{\quad|\quad\;\;|}{H—C = C—H} + H_2 \xrightarrow[\Delta,p]{kat} \overset{\;H\;\;\;H}{\underset{\;\;|\;\;\;\;|}{\overset{\;\;|\;\;\;\;|}{H—C—C—H}}}$$

H H H H

Условия реакции гидрирования — нагревание, повышенное давление, присутствие катализатора. Однако если взять обычные катализаторы гидрирования — никель, платину или палладий, то реакцию не остановить на стадии образования алкена, она пойдет дальше — до образования алкана. Если же необходимо получить алкен из алкина, т.е. разорвать только одну π-связь, в качестве катализатора берут отравленный ацетатом свинца(II) палладий.

3.4.3.2. Галогенирование

Сначала галоген присоединяется по месту разрыва одной π-связи:

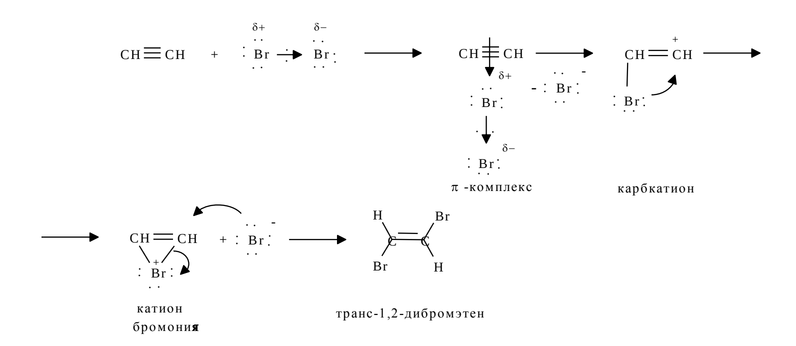
$$CH \equiv CH + Br_2 \rightarrow \underset{Br}{\underset{|}{CH}} = \underset{Br}{\underset{|}{CH}}$$ 1,2-дибромэтен

Затем присоединяется вторая молекула галогена:

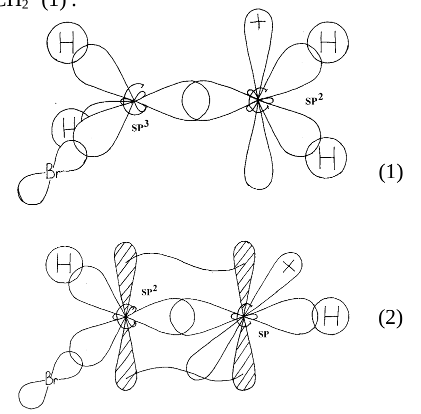
$$\underset{Br}{\underset{|}{CH}} = \underset{Br}{\underset{|}{CH}} + Br_2 \rightarrow \underset{Br}{\underset{|}{\overset{Br}{\overset{|}{CH}}}} - \underset{Br}{\underset{|}{\overset{Br}{\overset{|}{CH}}}}$$ 1,1,2,2-тетрабромэтан

Обесцвечивание бромной воды — качественная реакция на непредельные соединения, в том числе на алкины.

Механизм реакции галогенирования алкинов — электрофильное присоединение, он аналогичен электрофильному присоединению к алкенам:



Электрофильное присоединение по тройной связи идет труднее, чем по двойной (необходима более высокая температура и длительное время реакции). Это связано с меньшей устойчивостью винильного карбкатиона $CHBr = CH^+$ (2) по сравнению с алкильным $CH_2Br—CH_2^+$ (1) .



(1) Компенсации положительного заряда за счет электронной плотности π-связи не происходит, т.к. пустая орбиталь находится в плоскости, перпендикулярной плоскости π-связи.

(2)

В случае (1) положительный заряд находится на атоме углерода, атомные орбитали которого sp^2-гибридизованы, в случае (2) положительно заряжен углеродный атом с sp-гибридными орбиталями. Более устойчив катион с положительным зарядом на менее электроотрицательном атоме. $C_{sp} > C_{sp^2} > C_{sp^3}$ — так изменяется электроотрицательность у атомов углерода с различным типом гибридизации атомных орбиталей, т.е. чем больше доля s-облака в гибридных орбиталях, тем выше электроотрицательность атома. Следовательно, более устойчив карбкатион с положительным зарядом на sp^2-гибридном атоме (1). Чем устойчивее промежуточная частица в реакции, тем реакция идет легче, с более высокой скоростью.

3.4.3.3. Гидрогалогенирование

Так же легко, при нормальных температуре и давлении, идет реакция присоединения галогеноводородов:

$$CH \equiv CH \xrightarrow[HgCl_2]{HCl} CH_2 = CHCl \xrightarrow{HCl} CH_3CHCl_2$$

хлорэтен 1,1-дихлорэтан

Механизм реакции гидрогалогенирования — электрофильное присоединение:

$$CH{\equiv}CH + \overset{\delta+}{H} \rightarrow \overset{\delta-}{:\ddot{Cl}:} \longrightarrow CH{\equiv}CH \cdots \overset{\delta+}{H} \cdots \overset{\delta-}{:\ddot{Cl}:} \longrightarrow CH_2{=}\overset{+}{C}H \; {}^{-}{:\ddot{Cl}:}$$

π - комплекс

σ-комплекс (карбкатион)

$$CH_2{=}\overset{+}{C}H + {:\ddot{Cl}:}^{-} \longrightarrow CH_2{=}CH{-}\ddot{Cl}:$$

3.4.3.4. Гидратация

Вода присоединяется к ацетилену в присутствии серной кислоты и сульфата ртути (II). Эту реакцию впервые провел русский химик М. Г. Кучеров, она носит его имя.

$$CH \equiv CH + HOH \xrightarrow{HgSO_4,\ H_2SO_4} [CH_2 = CH(OH)] \rightleftarrows H_3C-C(=O)H$$

виниловый спирт – неустойчивое соединение; уксусный альдегид

В органической химии неустойчивые соединения принято обозначать в квадратных скобках. Неустойчивый виниловый спирт перегруппировывается в карбонильное соединение — уксусный альдегид.

В реакциях присоединения галогеноводородов и воды к алкинам с концевой тройной связью выполняется правило Марковникова: водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода. Поскольку в гомологах ацетилена с концевой тройной связью только первый атом углерода имеет один водородный атом, то атом водорода молекулы воды или галогеноводорода присоединяется к первому атому углерода, а гидроксильная группа или галоген — ко второму атому углерода:

$$CH \equiv C—CH_3 + HCl \rightarrow CH_2 = C(Cl)—CH_3$$

пропин 2-хлорпропен

$$CH \equiv C-CH_2-CH_3 + H_2O \xrightarrow{HgSO_4,\ H_2SO_4} [CH_2 = C(OH)-CH_2-CH_3] \rightleftarrows CH_3-C(=O)-CH_2-CH_3$$

1-бутин; карбонильное соединение — метилэтилкетон

3.4.3.5. Присоединение спиртов

$$CH \equiv CH + C_2H_5OH \rightarrow CH_2 = CH — OC_2H_5$$

этилвиниловый эфир

Присоединение спиртов по тройной связи идет по механизму нуклеофильного присоединения. Катализатор — щелочь KOH или NaOH.

$$C_2H_5OH + KOH \rightleftarrows C_2H_5OK + H_2O$$

$$CH\equiv CH + C_2H_5\ddot{O}:^- \longrightarrow {}^-\ddot{C}H{=}CH\text{-}\ddot{O}C_2H_5 \xrightarrow[-\,OH^-]{+\,H_2O} CH_2{=}CH\text{-}\ddot{O}C_2H_5$$

Нуклеофил (“ядролюб”) — частица с избытком электронной плотности. В нашем случае молекула спирта взаимодействует со щелочью, при этом образуется этилат - анион. Этилат - анион, имея три неподеленные пары электронов и отрицательный заряд, является нуклеофилом. Этилат-анион атакует ацетилен, пара электронов π-связи смещается на один из атомов углерода ацетилена, на нем возникает отрицательный заряд. Затем к отрицательно заряженному атому углерода присоединяется протон из молекулы воды, а гидроксид-анион идет на начало реакции. В результате этих реакций получаются простые эфиры.

Реакции нуклеофильного присоединения характерны для алкинов, тогда как алкены без электроноакцепторных групп по этому механизму не реагируют.

$$CH_2{=}CH_2 + C_2H_5\ddot{O}:^- \not\longrightarrow {}^-\ddot{C}H_2\text{-}CH_2\text{-}\ddot{O}C_2H_5 \xrightarrow[-\,OH^-]{+\,H_2O} CH_3\text{-}CH_2\text{-}\ddot{O}C_2H_5$$

Этот процесс оказывается невозможным из-за неустойчивости карбаниона $^-\ddot{C}H_2—CH_2 — OC_2H_5$. Отрицательный заряд находится на атоме углерода, атомные орбитали которого sp^3-гибридизированы.Электроотрицательность такого атома мала. В винильном карбанионе отрицательный заряд — на углеродном атоме с sp^2-гибридными орбиталями, он более устойчив, поскольку стабильнее отрицательная частица с зарядом на более электроотрицательном атоме.

Электрофильное присоединение, легко идущее для алкенов, для алкинов затруднено, появилась возможность нуклеофильного присоединения, невозможного для алкенов. Это говорит о том, что тройная связь не просто сумма двух двойных связей, а алкины не есть соединения, отличающиеся от алкенов только тем, что к ним можно присоединить в 2 раза большее количество реагента. Тройная связь —это качественно новая связь, она имеет специфические свойства, которые отличают ее от двойной связи. Здесь мы сталкиваемся с философским законом диалектики — переход количественных изменений в качественные. Добавилась одна π-связь — появились качественно новые свойства (это и возможность нуклеофильного присоединения, и кислые свойства алкинов).

3.4.4. Кислые свойства алкинов

Для алкинов с концевой тройной связью характерны реакции, при которых от молекулы алкина отрывается водород в виде протона. А

кислоты, как известно, доноры протонов. Значит, алкины с концевой тройной связью можно считать кислотами. Конечно, ацетилен и 1-алкины — очень слабые кислоты, даже вода — более сильная кислота, чем алкины, поэтому чтобы ацетилен проявил кислые свойства, нужны сильные основания. Например, натрий может замещать один из атомов водорода в ацетилене, в результате чего образуется ацетиленид натрия.

$$2\,CH\equiv CH + 2\,Na \xrightarrow{\text{жидкий } NH_3} \underset{\text{ацетиленид натрия}}{2\,CH\equiv CNa} + H_2$$

$$R—C\equiv C—H + \underset{\text{сильное основание — амид калия}}{\overset{+\ -}{KNH_2}} \xrightarrow{\text{жидкий } NH_3} R—C\equiv \overset{-\ +}{C\,K} + NH_3$$

Эта реакция принадлежит к типу реакций замещения. Она проводится в жидком аммиаке.

Замещение происходит также при пропускании газообразного ацетилена через водно-аммиачные растворы хлорида меди (I) или нитрата серебра при комнатной температуре:

$$CH\equiv CH + 2\,Cu^+ \rightarrow \underset{\text{ацетиленид меди (I) — красный осадок}}{CuC\equiv CCu\downarrow} + 2\,H^+$$

$$CH\equiv CH + 2\,Ag^+ \rightarrow \underset{\text{ацетиленид серебра — белый осадок}}{AgC\equiv CAg\downarrow} + 2\,H^+$$

Так как ацетилен более слабая кислота, чем вода, то вода, энергично взаимодействуя с ацетиленидами металлов, вытесняет более слабую кислоту — ацетилен:

$$CH\equiv CNa + HOH \rightarrow CH\equiv CH + NaOH$$

Дизамещенные ацетилениды Cu_2C_2 и Ag_2C_2 взрывоопасны, например Cu_2C_2 взрывается около 120^0C. Образование Cu_2C_2 красного цвета — качественная реакция на концевую тройную связь.

Возникает вопрос: почему кислые свойства характерны для ацетилена и не характерны для этилена?

Сила кислоты определяется способностью отдать протон. Чем полярнее связь Y — H, тем легче под действием основания отщепляется водород в виде протона. А полярность связи Y — H будет в свою очередь зависеть от электроотрицательности Y: чем выше электроотрицательность, тем полярнее связь.

$CH\equiv C\leftarrow H$ $\qquad$ $CH_2=C\leftarrow H$

|

ацетилен H

этилен

Электроотрицательность sp-гибридизованного атома углерода больше электроотрицательности углеродного атома, атомные орбитали которого sp^2-гибридизованные. Электроотрицательности этиленового атома углерода недостаточно для того, чтобы основание могло снять протон. В случае ацетилена связь ≡C—←H достаточно полярна и сильное основание (например, щелочные металлы) может оторвать протон от атома углерода при тройной связи.

С магнийорганическими соединениями алкины легко образуют магнийгалогенопроизводные алкинов (реактивы Иоцича). Ацетилениды магния, натрия, лития часто используют в органическом синтезе для введения ацетиленовой группы.

3.4.5. Полимеризация

Под влиянием солей меди(I) в соляной кислоте ацетилен димеризуется в винилацетилен:

$$CH \equiv CH + CH \equiv CH \xrightarrow{Cu_2Cl_2,\ HCl} CH \equiv C—CH = CH_2$$

Над активированным углем ацетилен тримеризуется в бензол:

$$3\ CH \equiv CH \xrightarrow[\Delta]{C\ акт}$$

CH

HC CH

HC CH

CH

бензол

В присутствии $Ni(CN)_2$ в тетрагидрофуране ацетилен превращается в циклооктатетраен:

$$4\ CH \equiv CH \xrightarrow{Ni(CN)_2,\ ТГФ}$$

3.5. Методы получения

3.5.1. Получение ацетилена

3.5.1.1. Карбидный способ

$$CaC_2 + 2\,H_2O \rightarrow CH \equiv CH + Ca(OH)_2 + Q$$

карбид
кальция

Реакция экзотермична, поэтому необходим строгий контроль, при перегреве ацетилен легко разлагается, что может привести к взрыву. Карбид кальция получают по реакции оксида кальция с углеродом при температурах около 2000^{0}С:

$$CaO + 3C \xrightarrow{2000^0C} CaC_2 + CO$$

Оксид кальция получают разложением известняка:

$$CaCO_3 \xrightarrow[\Delta]{} CaO + CO_2$$

3.5.1.2. Метановый способ

Природный газ подвергают крекингу в электродуговых печах. Метан не сразу разлагается на углерод и водород, а стадийно. На первой стадии при температуре 1600^{0}С из метана образуется ацетилен:

$$2CH_4 \xrightarrow{1600^0C} CH \equiv CH + 3H_2$$

Если нагревание продолжать, повышая температуру, ацетилен разлагается на углерод и водород. Задача состоит в том, чтобы регулировать температуру в пределах 1600^{0}С, не допуская разложения ацетилена.

3.5.2. Получение гомологов ацетилена

3.5.2.1. Дегидрирование алканов

$$H-\overset{\boxed{H}}{\underset{\boxed{H}}{C}}-\overset{\boxed{H}}{\underset{\boxed{H}}{C}}-CH_3 \xrightarrow[-2H_2,\ p]{Ni} H-C \equiv C-CH_3$$

3.5.2.2. Дегалогенирование галогензамещенных алканов и алкенов

Cl Cl

$$H-\underset{\boxed{Cl}}{\overset{|}{C}}-\underset{\boxed{Cl}}{\overset{|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[-2ZnCl_2]{Zn(пыль)} H-C\equiv C-CH_3$$

$$H-\underset{\boxed{Cl}}{C}=\underset{\boxed{Cl}}{C}-CH_3 \xrightarrow[-ZnCl_2]{Zn} H-C\equiv C-CH_3$$

3.5.2.3. Дегидрогалогенирование галогензамещенных алканов и алкенов:

$$H-\underset{\boxed{Cl}}{\overset{\boxed{Cl}}{C}}-\underset{\boxed{H}}{\overset{\boxed{H}}{C}}-CH_3 \xrightarrow[-2\,KCl,\ -2H_2O]{KOH\ (спирт)} H-C\equiv C-CH_3$$

$$H-\underset{\boxed{Cl}}{C}=\underset{\boxed{H}}{C}-CH_3 \xrightarrow[-KCl,\ -H_2O]{KOH\ (спирт)} H-C\equiv C-CH_3$$

3.6. Отдельные представители и применение

Ацетилен имеет наибольшее значение из углеводородов с тройной связью в молекуле.

Раньше основное количество ацетилена шло на использование его в качестве горючего при газовой сварке и резке металлов. Но сейчас ацетилен все больше используется для синтеза различных органических соединений.

Присоединением галогенов получают важные растворители.

Хлорэтен, получаемый гидрохлорированием ацетилена, подвергают полимеризации и получают важнейший продукт химической промышленности — поливинилхлорид (ПВХ):

$$n\,CH_2=\underset{Cl}{\underset{|}{CH}} \rightarrow (-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-)_n$$

ПВХ широко используется для изоляции проводов, изготовления плащей, клеенки, искусственной кожи, труб и т.д.

Исходя из ацетилена, получают и другие полимеры, необходимые в производстве пластмасс, каучуков и синтетических волокон. Гидратацией ацетилена получают уксусный альдегид, необходимый для производства уксусной кислоты.

Винилацетилен (бутенин) представляет собой газообразный углеводород (Т. кип. 5^0С), полученный димеризацией ацетилена. Присоединяя хлороводород, он превращается в хлоропрен (2-хлор-1,3-бутадиен), полимеризация которого позволяет получать маслостойкие каучуки. При гидратации винилацетилена получается важное соединение — метилвинилкетон, частичное гидрирование ведет к 1,3-бутадиену — мономеру, полимеризация которого дает синтетический бутадиеновый каучук:

$$CH\equiv C-CH=CH_2 \xrightarrow{+HCl} CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$$

хлоропрен

$$CH\equiv C-CH=CH_2 \xrightarrow{+H_2O} CH_3-C(=O)-CH=CH_2$$

метилвинилкетон

$$CH\equiv C-CH=CH_2 \xrightarrow{+H_2} CH_2=CH-CH=CH_2$$

1,3-бутадиен

4. ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

4.1. Гомологический ряд. Номенклатура. Изомерия

ДИЕНОВЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ называются углеводороды непредельного ряда, имеющие в молекуле две двойные связи. Их называют также ДИЕНАМИ.

По номенклатуре IUPAC углеводороды с одной двойной связью имеют окончание -*ен*, а с двумя двойными связями — -*диен*. Диены — частный случай полиенов — ненасыщенных углеводородов с несколькими двойными связями. К полиенам относятся также триены, тетраены и т.д. Ограничимся рассмотрением диеновых углеводородов.

Поскольку в молекуле диена две двойные связи, то простейшим из них будет $CH_2 = C = CH_2$. Историческое название этого соединения —аллен, по номенклатуре IUPAC — пропадиен. Суффикс -*диен* указывает на наличие двух двойных связей в молекуле.

Гомологический ряд диенов:

$CH_2 = C = CH_2$ — пропадиен — C_3H_4

$CH_2 = C = CH—CH_3$ — 1,2-бутадиен — C_4H_6

$CH_2 = C = CH—CH_2—CH_3$ — 1,2-пентадиен — C_5H_8 и т.д.

Общая формула диеновых углеводородов — C_nH_{2n-2}. Такая же формула у алкинов, следовательно алкадиены — изомеры алкинов. Сравните:

$CH \equiv C—CH_3$ и $CH_2 = C = CH_2$

пропин пропадиен

Брутто-формула одинакова — C_3H_4, а строение разное, эти вещества являются изомерами. Такой тип изомерии, когда соединения имеют одинаковый качественный и количественный состав, но принадлежат к разным классам органических соединений, называется межклассовой изомерией.

Для диеновых углеводородов кроме межклассовой изомерии характерны еще два типа структурной изомерии:

1. Изомерия углеродного скелета:

$CH_2 = C = CH—CH_2—CH_3$ 1,2-пентадиен

```
CH2 = C = C—CH3
          |
          CH3
```

3-метил-1,2-бутадиен

2. Изомерия положения двойных связей:

$CH_2 = C = CH—CH_2—CH_3$ 1,2-пентадиен

$CH_2 = CH—CH = CH—CH_3$ 1,3-пентадиен

$CH_2 = CH—CH_2—CH = CH_2$ 1,4-пентадиен

На примере изомерных пентадиенов видно, что взаимное расположение двойных связей может быть различно:

а) Двойные связи могут располагаться рядом, тогда углеводороды называют диенами с кумулированными двойными связями. Эти соединения

не имеют достаточно широкого практического применения. Их химические свойства мы рассматривать не будем.

б) Двойные связи расположены через одну простую, тогда углеводороды называют диенами с сопряженными двойными связями. Их мы рассмотрим подробно, поскольку для таких диенов есть интересные закономерности в протекании химических реакций, и именно такие диены нашли наиболее широкое практическое применение.

в) Между двумя двойными связями расположены две (или более) простые углерод - углеродные связи. Такие углеводороды называют диенами с изолированными двойными связями. Свойства их не отличаются существенно от свойств алкенов, только в количественном отношении к диенам можно присоединить в два раза большее количество водорода, галогенов, галогеноводородов, воды; они также вступают в реакции полимеризации.

ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ С СОПРЯЖЕННЫМИ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

Согласно правилам IUPAC, чтобы дать название диену:

1. Выбирают самую длинную углерод - углеродную цепь так, чтобы в нее входили обе двойные связи, и нумеруют ее, начиная с того конца, к которому ближе двойные связи. Если двойные связи равноудалены от обоих концов цепи, то нумеруют так, чтобы заместители получили наименьшие номера.

2. Указывают положение и названия заместителей.

3. Указывают положения двойных связей.

4. Дают название диену. Названия диенов соответствуют названиям алканов с таким же числом атомов углерода с той лишь разницей, что суффикс -*ан* заменяется на -*адиен*.

```
  1      2      3      4
CH2 = CH—CH = CH2
     1,3-бутадиен
(историческое название — дивинил)
```

```
  1      2      3      4
CH2 = C — CH = CH2
          |
         CH3
  2-метил-1,3-бутадиен
(историческое название –
        изопрен)
```

```
              CH3
1      2    3   4|    5      6
CH3—C = C—C = CH—CH3
       |      |
      CH3  C2H5
2,4-диметил-3-этил-2,4-гексадиен
```

Кроме структурной изомерии для диеновых углеводородов характерна пространственная — цис-, транс- изомерия.

Примеры:

а) 1,3-пентадиен

$CH_2 = CH—CH = CH—CH_3$

Относительно первой двойной связи цис-, транс- изомерии быть не может, так как при первом углеродном атоме два одинаковых атома —атомы водорода, а относительно второй двойной связи цис-, транс- изомерия возможна:

```
      H       H                    H       CH3
       \     /                      \     /
        C = C                        C = C
       /     \                      /     \
CH2=CH        CH3           CH2 = CH       H
```

цис-1,3-пентадиен — транс-1,3-пентадиен

б) $CH_3—CH = CH—CH = CH—C_2H_5$

2,4-гептадиен

цис-, транс- изомерия возможна относительно и первой, и второй двойной связи:

```
         H       H                    H       C2H5
          \     /                      \     /
   CH3     C = C                CH3     C = C
     \    /     \                 \    /     \
      C = C      C2H5              C = C      H
     /     \                      /     \
    H       H                    H       H
```

цис-, цис - изомер — цис-, транс - изомер

```
         H     H                      H       C2H5
          \   /                        \     /
   H       C = C                 H      C = C
    \     /     \                 \    /     \
     C = C       C2H5              C = C      H
    /     \                       /     \
```

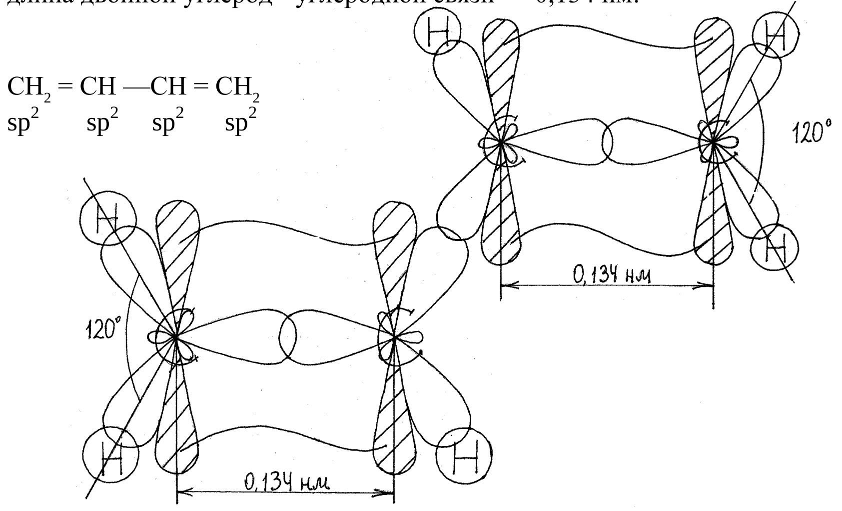
CH_3 H
транс-, цис - изомер

CH_3 H
транс-, транс - изомер

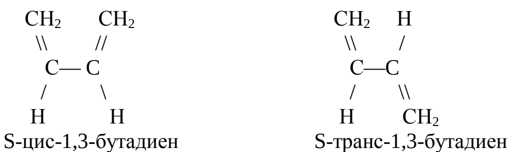
4.2.Строение

Двойные углерод - углеродные связи диеновых углеводородов по строению не отличаются от двойных связей алкенов. Здесь атомные орбитали атомов углерода при двойных связях также sp^2-гибридизованы, молекула 1,3-бутадиена является плоской, валентный угол в ней 120^0, длина двойной углерод - углеродной связи — 0,134 нм:

$CH_2 = CH — CH = CH_2$
$sp^2 \quad sp^2 \quad sp^2 \quad sp^2$



Т.к. вокруг простой связи возможно вращение:
$CH_2 = CH — CH = CH_2$,
1,3-бутадиен может существовать в виде S-цис- и S-транс- конформеров (S — англ. s*ingle* — один)



S-цис-1,3-бутадиен S-транс-1,3-бутадиен

S-транс - форма более устойчива, ее содержание при комнатной температуре 93 — 97%.

4.3. Физические свойства

1,3-бутадиен — газ с температурой кипения $–4,41^0C$, 1,3-пентадиен — жидкость с Т. кип. $42,03^0C$. С увеличением относительной молекулярной

массы в ряду диеновых углеводородов возрастают Т. кип., Т. пл. и плотности. Диены нерастворимы в воде, растворяются в неполярных органических растворителях. 1,3-Бутадиен и его гомологи вредно влияют на центральную нервную систему. В газообразном виде раздражают слизистые оболочки.

4.4. Химические свойства

Многие химические реакции, характерные для алкенов, идут и для алкадиенов. Это горение, термическое разложение, реакции присоединения, полимеризации. Однако, количественное изменение — появление второй двойной связи приводит к “новому качеству”: к новым химическим свойствам, к новым закономерностям в протекании знакомых нам химических реакций. Рассмотрим некоторые из них.

4.4.1. Присоединение

4.4.1.1. Гидрирование

При избытке водорода и условиях, необходимых для гидрирования (нагревание, повышение давления и присутствие катализаторов - Ni, Pt или Pd), диены превращаются в алканы, присоединяя водород по обеим двойным связям:

$$CH_2 = CH—CH = CH_2 + 2H_2 \xrightarrow[\Delta,\ p]{Ni} CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$$

1,3-бутадиен н-бутан

При взаимодействии 1,3-бутадиена с водородом, взятых в соотношении 1:1, в тех же условиях наряду с ожидаемым продуктом 1-бутеном образуется еще и 2-бутен:

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow[\Delta,\ p]{Ni} CH_2=CH-CH_2-CH_3 \text{ (1-бутен)} + CH_3-CH=CH-CH_3 \text{ (2-бутен)}$$

1-бутен называют продуктом 1,2-присоединения, т.к. разрывается π-связь между первым и вторым углеродными атомами.

1 2 3 4 Ni 1 2 3 4 +H-H

$$CH_2 = CH—CH = CH_2 \xrightarrow{Ni,\ \Delta,\ p} CH_2—CH—CH = CH_2 \rightarrow$$

| |

1 2 3 4

$$\rightarrow \underset{\substack{|\\H}}{CH_2}—\underset{\substack{|\\H}}{CH}—CH = CH_2$$

2-бутен называют продуктом 1,4-присоединения, т.к. разрываются обе π-связи, один атом молекулы водорода присоединяется к первому углеродному атому, а второй водородный атом — к четвертому атому углерода, при этом образуется новая двойная связь (между вторым и третьим атомами углерода):

$$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2 \xrightarrow[\Delta,\,p]{Ni} \overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_2 \;(+\,H\cdot,\ H\cdot) \longrightarrow \underset{\substack{|\\H}}{\overset{1}{C}H_2}-\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H-\underset{\substack{|\\H}}{\overset{4}{C}H_2}$$

4.4.1.2. Галогенирование

Если мы будем пропускать газ 1,3-бутадиен через бромную воду, то красно - бурая окраска брома быстро обесцветится, т.к. идет реакция присоединения брома. Причем образуются два продукта — продукты 1,2- и 1,4-присоединения:

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{1,2} \underset{\substack{|\\Br}}{CH_2}-\underset{\substack{|\\Br}}{CH}-CH=CH_2$$

3,4-дибром-1-бутен

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{1,4} \underset{\substack{|\\Br}}{CH_2}-CH=CH-\underset{\substack{|\\Br}}{CH_2}$$

1,4-дибром-2-бутен

4.4.1.3. Гидрогалогенирование

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + HBr \xrightarrow{1,2} \underset{\substack{|\\H}}{CH_2}-\underset{\substack{|\\Br}}{CH}-CH=CH_2$$

3-бром-1-бутен

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + HBr \xrightarrow{1,4} \underset{\substack{|\\H}}{CH_2}-CH=CH-\underset{\substack{|\\Br}}{CH_2}$$

1-бром-2-бутен

Обр Марковникова — водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи и 4-бром-1-бутена не образуется:

$$CH_2 = CH—CH = CH_2 + HBr \rightarrow \underset{|}{CH_2}—CH_2—CH = CH_2$$

Br
4-бром-1-бутен

4.4.1.4. Гидратация

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + HOH \xrightarrow{H_2SO_4} \begin{cases} \xrightarrow{1,2} CH_2(H){-}CH(OH){-}CH{=}CH_2 \\ \xrightarrow{1,4} CH_2(H){-}CH{=}CH{-}CH_2(OH) \end{cases}$$

Таким образом, все рассмотренные реакции присоединения к диеновым углеводородам идут по типу 1,2- и 1,4-присоединения, и в результате этих реакций мы имеем по два продукта. Регулируя температуру реакции, можно увеличить выход одного их них.

На примере бромирования 1,3-бутадиена рассмотрим закономерности электрофильного присоединения к диеновым углеводородам

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow{1,2} CH_2(Br){-}CH(Br){-}CH{=}CH_2 \\ \xrightarrow{1,4} CH_2(Br){-}CH{=}CH{-}CH_2(Br) \end{cases}$$

При температуре реакции -80^0C образуется в основном (~80%) продукт 1,2-присоединения, второго продукта — лишь 20%. Ситуация меняется, если температуру поднять до $+40^0C$: на 80% идет 1,4-присоединение.

Механизм этой реакции — электрофильное присоединение по двойной связи. Сначала образуется π-комплекс — молекула брома ориентируется относительно двойной связи, затем положительно заряженный $:\ddot{Br}^+$ присоединяется к первому атому углерода, на втором углеродном атоме возникает положительный заряд. (Подумайте, почему Br^+ не присоединяется ко второму атому углерода при разрыве π-связи.)

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + :\overset{\delta+}{\ddot{Br}}:\ddot{Br}^{\delta-}: \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \cdots \overset{\delta+}{:\ddot{Br}:} \cdots \overset{\delta-}{:\ddot{Br}:} \longrightarrow \overset{}{CH_2}(:\ddot{Br}:){-}\overset{+}{CH}{-}CH{=}CH_2 + :\ddot{Br}:^-$$

А дальше, в зависимости от условий реакции, анион брома $:\ddot{Br}:^-$ либо сразу присоединяется к положительно заряженному углеродному атому, тогда образуется продукт 1,2-присоединения:

$$CH_2(:\ddot{Br}:){-}\overset{+}{C}H{-}CH{=}CH_2 + :\ddot{Br}:^- \xrightarrow{1,2} CH_2(:\ddot{Br}:){-}CH(:\ddot{Br}:){-}CH{=}CH_2$$

продукт 1,2-присоединения

либо сначала происходит перемещение π—связи к положительно заряженному атому углерода, тогда положительный заряд перемещается на крайний углеродный атом, куда и присоединяется анион :Br:⁻

$$\underset{\underset{:Br:}{|}}{CH_2}\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}CH{=}CH_2 \longleftrightarrow \underset{\underset{:Br:}{|}}{CH_2}\text{-}CH{=}CH\text{-}\overset{+}{C}H_2 + :Br:^- \xrightarrow{1,4} \underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}\text{—}CH{=}CH\text{—}\underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}$$

При низких температурах подвижность частиц — карбкатиона и бромид - аниона — невелика, :Br:⁻ перемещается недалеко от молекулы диена, и, как только образовался положительный центр на атоме углерода, :Br:⁻ сразу к нему присоединяется. Этот продукт образуется с большей скоростью, чем продукт 1,4-присоединения. Условия (низкая температура, малая продолжительность процесса), способствующие 1,2-присоединению, называются кинетическим контролем. Т.е. в условиях кинетического контроля образуется преимущественно тот из возможных продуктов, который образуется с большей скоростью. Однако полного кинетического контроля не может быть, поэтому 1,2-присоединение при низких температурах и коротком времени реакции идет не на 100%, в качестве побочного образуется продукт 1,4-присоединения.

При повышенных температурах и длительном времени реакции образуется то из возможных соединений, которое более устойчиво. Вам известно, что устойчивым является алкен с более замещенной двойной связью (продукт 1,4-присоединения). Условия реакции, способствующие образованию более стабильного продукта, называются термодинамическим контролем. Поэтому при нагревании в результате реакции электрофильного присоединения к 1,3-бутадиену получают на 80% продукт 1,4-присоединения.

4.4.2. Реакции циклоприсоединения (реакция Дильса — Альдера)

Отто Дильс и Курт Альдер в 1928 г. открыли реакцию взаимодействия алкадиенов с алкенами и их производными, при которых образуются циклические соединения:

$CH_2{=}CH\text{–}CH{=}CH_2$ + $CH_2{=}CH_2$ $\xrightarrow{200^0C}$ циклогексен

диен

диенофил ("любящий диены")

циклогексен

4.4.3. Полимеризация

Полимеризация диеновых углеводородов идет с теми же закономерностями, что и полимеризация алкенов. Но особенность реакций диенов состоит в том, что полимерная цепь может расти путем либо 1,2- либо 1,4-присоединения мономера к мономеру:

а) 1,2-присоединение

$$CH_2=CH—CH=CH_2 + CH_2=CH—CH=CH_2 + ... \rightarrow$$

$$\rightarrow \ —\underset{\underset{CH=CH_2}{|}}{CH}—CH_2— + —\underset{\underset{CH=CH_2}{|}}{CH}—CH_2— + ... \rightarrow —\underset{\underset{CH=CH_2}{|}}{CH}—CH_2—\underset{\underset{CH=CH_2}{|}}{CH}—CH_2— ...$$

б) 1,4-присоединение

$$CH_2-CH-CH-CH_2 + CH_2-CH-CH-CH_2 + ... \longrightarrow$$

$$\longrightarrow -CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2- ...$$

Многие полимеры, полученные из диеновых углеводородов с сопряженными двойными связями, обладают эластичными свойствами и используются при производстве синтетических каучуков. Важнейшие мономеры для производства каучуков:

$$CH_2=CH—CH=CH$$

1,3-бутадиен

$$CH_2=\underset{}{\overset{\overset{Cl}{|}}{C}}—CH=CH_2$$

2-хлор-1,3-бутадиен (хлоропрен)

$$CH_2=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}—CH=CH_2$$

2-метил-1,3-бутадиен (изопрен)

НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК

В очищенном состоянии является полимером, имеющим формулу

$$(—CH_2—\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH—CH_2—)_n ,$$

и получается главным образом из млечного сока (латекса) некоторых тропических растений, преимущественно гевеи — громадного дерева, родиной которого является Бразилия.

Туземцы Южной Америки называли этот млечный сок “као чо” - слезы дерева. Французские ученые, исследовавшие свойства этого вещества, назвали его каучуком.

В латексе каучук находится в виде водной дисперсии. При добавлении небольшого количества уксусной кислоты натуральный каучук свертывается в сплошную массу и отделяется от жидкости.

Каучук вальцуют в виде листов, просушивают и коптят дымом для предохранения от плесневения и порчи. Каучук растворим в бензине. Важнейшее свойство каучука — его пластичность, т.е. свойство испытывать значительные упругие деформации при сравнительно небольшой действующей силе, например растягиваться, сжиматься, а затем восстанавливать прежнюю форму после прекращения действия силы.

Ценным для практического использования свойством каучука является также непроницаемость для воды и газов.

В Европе изделия из каучука (галоши, непромокаемая одежда) стали распространяться с начала XIX в. Но эти изделия были удобны только при умеренных температурах, в жаркое же время они размягчались и становились липкими, а на морозе делались жесткими и хрупкими. Устранить этот недостаток удалось, когда был открыт способ вулканизации каучука — превращения его в резину путем нагревания с серой.

Оказалось, что резина обладает еще лучшей эластичностью, в этом с ней не может сравниться никакой другой материал. Она прочнее каучука и более устойчива к изменению температуры.

После открытия процесса вулканизации применение каучука (в виде резины) стало быстро расти. Из резины производят шины для автомобилей, велосипедов и самолетов, рукава поездов, приводные ремни, изоляцию для электропроводов, маски противогазов, клапаны тракторов и автомобилей, всевозможные медицинские изделия, некоторые предметы лабораторного оборудования и т.п. По своему значению в народном хозяйстве каучук стоит в одном ряду со сталью, нефтью, каменным углем.

СТРОЕНИЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

Молекула натурального каучука имеет вид:

$$\ldots—CH_2—CH{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}—CH_2—CH_2—CH{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}—CH_2—CH_2—CH{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}—CH_2—\ldots$$

В приведенной формуле можно увидеть повторяющийся скелет изопрена. Можно предположить, что молекулы изопрена взаимодействуют друг с другом как системы с сопряженными двойными связями:

$$CH_2 = CH—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH_2 + CH_2 = CH—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH_2 + CH_2 = CH—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH_2 + \ldots \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2—CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}—CH_2—CH_2—CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}—CH_2—CH_2—CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}—CH_2— \ldots$$

Состав группы на концах цепи до сих пор не выяснен. Каучук — типичный пример высокомолекулярных соединений. Г. Штаудингер на основании определения вязкости растворов каучука установил, что природный каучук из гевеи имеет относительную молекулярную массу около 170.000, что соответствует 2.500 изопреновым группам. Степень полимеризации неодинакова у разных молекул в одном и том же образце каучука. Молекулы каучука содержат различное число структурных звеньев. В данном случае можно говорить только о средней молекулярной массе.

Мы уже встречались с полимерами, макромолекулы которых представляют собой длинные цепи атомов. Однако они не проявляют такой эластичности, какую имеет каучук.

Молекулы каучука, хотя и имеют линейное строение, не вытянуты в линию, а многократно изогнуты, как бы свернуты в клубки. При растягивании каучука такие молекулы распрямляются, образец каучука от этого становится длиннее. При снятии нагрузки вследствие внутреннего теплового движения звеньев, молекулы возвращаются в прежнее свернутое состояние, размеры каучука сокращаются. Если же каучук растягивать с достаточно большой силой, произойдет не только выпрямление молекул, но и смещение их относительно друг друга, образец каучука может порваться.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАУЧУКИ

Необходимость создания синтетических материалов высокой эластичности возникла перед учеными в связи с ограниченностью ресурсов натурального каучука при все возрастающем спросе на него со стороны развивающейся техники. После открытия Гудьером и Хейвордом способа превращения каучука в резину началась настоящая “охота” за каучуком. Правительство Бразилии запретило вывоз семян гевеи. Но Генри Викхем вывез контрабандой 70 000 семян гевеи в Англию и гевея распространилась по свету. Бразилия после этого давала всего 2-3% экспорта натурального каучука.

Резина—стратегически важное сырье. Ни самолеты, ни танки без нее не сделать. В Грузии и Казахстане произрастает кок-сагыз, в нем есть небольшое количество каучука.

Поскольку гевея в СССР не произрастала, а того количества натурального каучука, которое содержалось в кок-сагызе было недостаточно, перед Советским государством с большой остротой встала задача получения синтетических каучуков. Тем более, что иностранные государства отказали Советскому Союзу в импорте натурального каучука.

В конце 20-х гг. ВСНХ объявил конкурс на синтез материала подобного каучуку. Группе ленинградских ученых под руководством профессора (позднее академика) С. В. Лебедева удалось разработать синтетический способ получения каучука. В разработке синтеза каучука С. В. Лебедев пошел по пути подражания природе. Натуральный каучук — полимер диенового углеводорода, поэтому Лебедев воспользовался также диеновым углеводородом, только более простым и доступным — 1,3-бутадиеном: $CH_2 = CH—CH = CH_2$. Сырьем для получения 1,3-бутадиена служит этиловый спирт.

$$\begin{matrix} & H & H & & & H & H & \\ & | & | & & & | & | & \\ H— & C— & C— & \boxed{H + H} & — & C— & C— & H \\ & | & | & & & | & | & \\ & \boxed{H} & \boxed{OH} & & & \boxed{H} & \boxed{OH} & \end{matrix} \xrightarrow[-H_2,\ -2\,H_2O]{[Al_2O_3 + ZnO]} CH_2 = CH—CH = CH_2$$

Полимеризация бутадиена по способу С. В. Лебедева проводится в присутствии катализатора — металлического натрия. Отсюда и название первого синтетического каучука — натрийбутадиеновый каучук.

$$n\,CH_2 = CH—CH = CH_2 \xrightarrow[\Delta]{Na} —(—CH_2—CH = CH—CH_2—)_n$$

В 1932 г. на заводе “Красный треугольник” были получены первые 260 кг бутадиенового каучука. Но Лебедеву с сотрудниками дали только третью премию, т.к. они не предложили промышленную установку. В Германии под руководством Вильгельма Кайзера получили синтетический каучук из 2,3-диметил-1,3-бутадиена (по методу, предложенному Н. Кондаковым в 1902 г.):

$$n\,CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} — \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CH_2 \xrightarrow{\text{Li или Na}} (—CH_2—\underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}—CH_2—)_n$$

В США Карозерс получил полихлоропреновый каучук из хлоропрена:

соли надсерной

кислоты

$$n\,CH_2 = \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}—CH = CH_2 \rightarrow (—CH_2—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}} = CH—CH_2—)_n$$

Полибутадиеновый каучук обладает хорошей водо- и газонепроницаемостью. Для повышения прочности и эластичности он, как и натуральный каучук, подвергается вулканизации.

СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ КАУЧУКИ

Синтетические каучуки, превосходя натуральный по отдельным показателям, уступали ему в эластичности. Между тем это свойство является самым важным при изготовлении таких изделий, как автомобильные и авиационные шины, испытывающие во время движения многократные деформации. Натуральный каучук — это изопреновый каучук. Поэтому ученые уже давно поставили задачу получить синтетический изопреновый каучук. Синтез изопренового каучука был осуществлен. Но свойств натурального каучука в полной мере достичь не удавалось. Причину установили, когда изучили пространственное строение натурального каучука. Оказалось, что он имеет стереорегулярное строение. Вспомним его формулу:

$$(—CH_2—CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}—CH_2—)_n$$

Атомы углерода при двойной связи в каждом звене соединены с разными группами атомов. Поэтому здесь возможна цис-, транс- изомерия.

```
      CH3    H                  CH3    CH2—...
       \    /                    \    /
        C = C                     C = C
       /    \                    /    \
... — CH2    CH2—...       ... — CH2    H
     цис - форма               транс - форма
  (натуральный каучук)          (гуттаперча)
```

Оказалось, что группы CH_2 в макромолекулах каучука расположены не беспорядочно, а по одну и ту же строну двойной связи в каждом звене, т.е. находятся в цис - положении. Такое расположение групп CH_2, через которое осуществляется связь звеньев в макромолекуле, способствует естественному скручиванию ее в клубок, что обуславливает высокую эластичность каучука. В случае же транс - строения звеньев, макромолекулы оказываются более вытянутыми и такой эластичностью не обладают. В условиях химического синтеза стереорегулярное строение не получалось, и это отражалось на свойствах полимера. Но проблему синтеза изопренового каучука все же удалось решить.

В 1953 г. немецкий ученый Карл Циглер изучал кинетику реакции:

$$AlH_3 + 3CH_2 = CH_2 \xrightarrow{Pt} Al(C_2H_5)_3$$

Случайно в реакторе упало давление. Когда реактор открыли, в нем оказался чистейший полиэтилен. Когда ученые исследовали материал, из которого был сделан реактор, обнаружили следы никеля. Стали исследовать влияние на полимеризацию солей и других металлов. Наилучшие результаты были получены при использовании в качестве катализатора полимеризации $TiCl_4 \cdot Al(C_2H_5)_3$. Карл Циглер запатентовал свое открытие и вскоре стал миллионером. Современники шутливо называли его алхимиком: всю жизнь Циглер занимался алюминием, а получил миллионы, т.е. “золото”. Миланский химик Джулио Натта с разрешения Циглера занялся изучением реакций между хлоридом титана и триэтилалюминием:

$$TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3 \rightarrow TiCl_3 \cdot Al(C_2H_5)_2Cl + 1/2\ C_2H_4\uparrow + 1/2\ C_2H_6\uparrow$$

Катализатором процесса полимеризации этилена, 1,3-бутадиена, изопрена и др. является $TiCl_3 \cdot Al(C_2H_5)_2Cl$. Натта установил структуру многих полимеров. Эти катализаторы носят сейчас имя Циглера — Натта. Они обеспечивают регулярную укладку мономерных звеньев в растущую полимерную цепь. Теперь изопреновый каучук, аналогичный по строению и свойствам натуральному, в больших количествах выпускается промышленностью. Получен и бутадиеновый каучук стереорегулярного строения. Чтобы такой каучук отличить от бутадиенового, не имеющего регулярного строения, его называют дивиниловым. Дивиниловый каучук по стойкости к истиранию даже превосходит натуральный. Это делает его особенно ценным для изготовления протекторов шин. Мономеры для синтеза каучуков получают в промышленности из углеводородов, содержащихся в нефтяных газах и продуктах переработки нефти:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow[600^0C]{[Al_2O_3 + Cr_2O_3]} CH_2 = CH—CH = CH_2 + 2\ H_2$$

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow[\Delta]{AlCl_3} CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_3$$

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_3 \xrightarrow[\Delta]{[Al_2O_3 + Cr_2O_3]} CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}—CH = CH_2$$

ВУЛКАНИЗАЦИЯ КАУЧУКА

Натуральный и синтетические каучуки используются преимущественно в виде резины, т.к. она обладает значительно более высокой прочностью, эластичностью и рядом других ценных свойств. Для получения резины каучук вулканизируют (“вулкан” — сера). Для получения резиновых изделий сначала формируют изделия из смеси каучука с серой, а также с так называемыми наполнителями — сажей, мелом, глиной и некоторыми органическими веществами, которые служат ускорителями вулканизации. Затем изделия подвергают нагреванию — горячей вулканизации. При холодной вулканизации, которая применяется для тонких и мелких изделий (прорезиненные ткани, тонкие трубки и т.д.), их непродолжительное время обрабатывают раствором серы с сероуглеродом. Каучук с большим содержанием серы (до 32%) представляет собой твердое неэластичное вещество и называется эбонитом, применяется он как изолятор в электроприборах. В результате вулканизации атомы серы вступают в химическое взаимодействие с линейными молекулами каучука по месту некоторых двойных связей и собою как бы “сшивают” их друг с другом.

$$S_8 \xrightarrow[160^0C]{} (—S—)_m$$

При нагревании разрывается цикл (кольцо из восьми атомов S: S—S, S, S, S, S, S—S) и получаются цепочки разной длины

$$(—S—)_m + 2\,(—CH_2—CH = CH—CH_2—)_n— CH_2—CH = CH—CH_2— \rightarrow$$

$$\rightarrow \quad —CH_2—\underset{\underset{\underset{|}{(S)_n}}{|}}{CH}—\underset{\underset{\underset{|}{(S)_n}}{|}}{CH}—CH_2—(—CH_2—CH = CH—CH_2—)_n$$

$$—CH_2—CH—CH—CH_2—(—CH_2—CH = CH—CH_2—)_n$$

В результате образуются гигантские молекулы, имеющие три измерения в пространстве. Полимер приобрел пространственную структуру. Такой полимер — резина — будет, конечно, прочнее невулканизированного каучука. Меняется и растворимость полимера: каучук, хотя и медленно, растворяется в бензине, резина лишь набухает в нем.

4.5. Методы получения

4.5.1. Дегидрирование алканов

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow[-2H_2,\ 600^0C]{[Al_2O_3 + Cr_2O_3]} CH_2 = CH—CH = CH_2$$

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_3 \xrightarrow[-2H_2]{Al_2O_3 + Cr_2O_3} CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}—CH = CH_2$$

4.5.2. Метод Лебедева

$$H—\overset{H}{\underset{H}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\boxed{H + H}—\overset{H}{\underset{H}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—H \xrightarrow[-H_2,\ -2\ H_2O]{[Al_2O_3 + ZnO]} CH_2 = CH—CH = CH_2$$

4.5.3. Синтез изопрена из пропилена

1-я стадия: димеризация пропилена

$$2CH_3—CH = CH_2 \xrightarrow[\Delta]{Al(C_3H_7)_3} CH_2 = \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}—CH_2—CH_2—CH_3$$

2-я стадия: изомеризация

$$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow[\Delta]{H^+} CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH—CH_2—CH_3$$

2-метил-1-пентен → 2-метил-2-пентен

3-я стадия: пиролиз

$$CH_3—\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} = CH—CH_2—CH_3 \xrightarrow[700^0C]{HBr} CH_2 = \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}—CH = CH_2 + CH_4$$

изопрен

4.5.4. Дегидратация двухатомных спиртов

$$CH_2—CH—CH—CH_2 \xrightarrow[-2H_2O]{Na_3PO_4} CH_2 = CH—CH = CH_2$$

(под CH_2 и CH — H и OH, под CH и CH_2 — H и OH, обведены рамками)

1,3-бутандиол

$$CH_3—C(CH_3)(OH)—C(CH_3)(OH)—CH_3 \xrightarrow[-2\ H_2O,\ \Delta]{Al_2O_3} CH_2 = C(CH_3) — C(CH_3) = CH_2$$

2,3-диметил-2,3-бутандиол (пинакон) → 2,3-диметил-1,3-бутадиен

4.6. Применение

Основная область применения сопряженных диеновых углеводородов — синтез каучуков и резины. Сырые полимеры используются как адгезивы и связующие вещества, основное их количество вулканизируют, превращая в материалы, обладающие большой эластичностью и прочностью. При большом относительном содержании серы образуется твердый каучук, подобный тому, который используется для изготовления корпусов аккумуляторных батарей. Эбонит — изолятор в электроприборах.

В органическом синтезе диены с сопряженными двойными связями нашли применение благодаря способности вступать в реакции циклоприсоединения с диенофилами. По реакции Дильса — Альдера получают различные карбо- и гетероциклические органические соединения.

5. ЦИКЛОАЛКАНЫ

5.1. Гомологический ряд. Номенклатура. Изомерия

ЦИКЛОАЛКАНАМИ или циклопарафинами называются углеводороды, содержащие кольца, которые состоят из углеродных атомов, связанных между собой простыми связями.

В соответствии с правилами IUPAC название циклоалкана образуется из названия н-алкана с тем же числом атомов углерода и приставки *цикло*-. Например:

циклобутан циклогексан циклододекан

Гомологический ряд циклопарафинов:

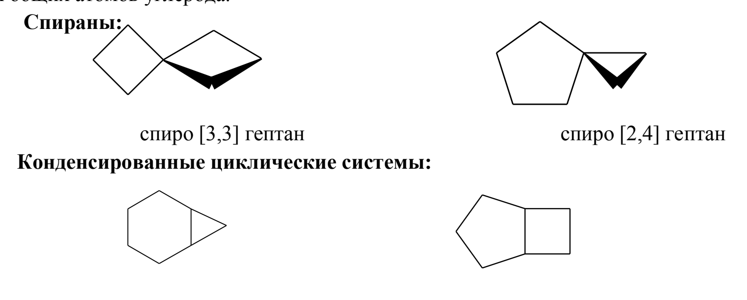
циклопропан C_3H_6 циклопентан C_5H_{10}

циклобутан C_4H_8 циклогексан C_6H_{12}

Общая формула циклоалканов C_nH_{2n}.

Наряду с насыщенными моноциклическими углеводородами общей формулы C_nH_{2n}, в узком смысле циклоалканами, известны также насыщенные углеводороды, молекулы которых включают два, три и более кольца (общие формулы C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4} и т.д.) В зависимости от числа атомов углерода, принадлежащих одновременно двум соседним кольцам, различают разнообразные классы соединений. Если два циклоалкана связываются одним атомом углерода, то такое соединение представляет собой **спиран** (от лат. *spira* — извилина). Если два кольца имеют два общих соседних атома углерода, то имеется **конденсированная циклическая система**. **В мостиковых циклических системах** кольца имеют всегда не менее трех общих атомов углерода.

Спираны:

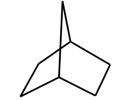


спиро [3,3] гептан спиро [2,4] гептан

Конденсированные циклические системы:

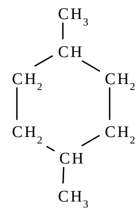
бицикло [4,1,0]-гептан (норкаран) бицикло [3,2,0]-гептан

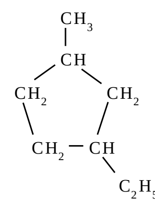
Мостиковые циклические системы:



бицикло [2,2,1] гептан (норборнан) бицикло [3,1,1] гептан

По правилам номенклатуры IUPAC заместители нумеруются в соответствии с их положением в цикле таким образом, чтобы сумма номеров была минимальной.

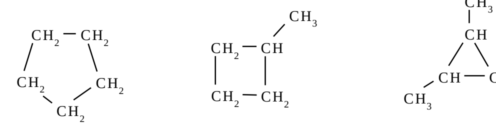




1,4-диметилциклогексан 1-метил-3-этилциклогексан

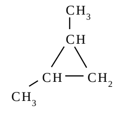
Для циклоалканов характерны несколько типов изомерии:

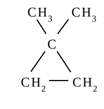
1. Изомерия углеродного скелета

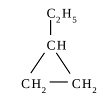


циклопентан метилциклобутан 1,2-диметилциклопропан

2. Изомерия положения заместителей







1,2-диметилциклопропан 1,1-диметилциклопропан этилциклопропан

3. Межклассовая изомерия:

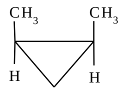
Циклоалканы являются изомерами алкенов с соответствующим количеством атомов углерода:

CH_2

$CH_2 - CH_2$ $CH_2=CH-CH_3$

циклопропан C_3H_6 пропен

4. **Геометрическая** (цис-, транс- изомерия)



CH3 H

H CH3

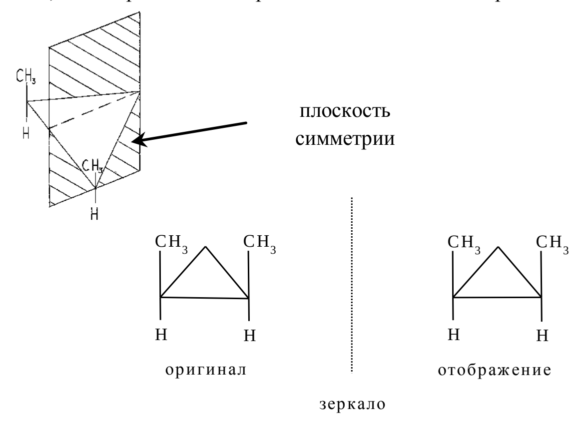
цис-1,2-диметилциклопропан транс-1,2-диметилциклопропан

(метильные заместители находятся по одну сторону от плоскости кольца)

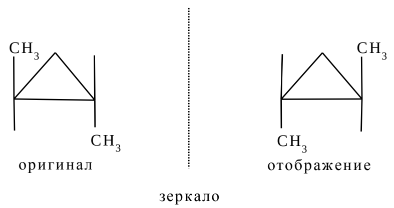
(метильные заместители находятся по разные стороны от плоскости кольца)

5. **Оптическая изомерия**

Для циклоалканов цис-, транс-изомерия неразрывно связана с оптической. Монозамещенные циклоалканы всегда имеют плоскость симметрии, проходящую через заместитель, водородный атом и углеродный атом, с которым они оба связаны. Значит, молекула симметрична и стереоизомеров не имеет. Иначе обстоит дело, если циклоалкан имеет два заместителя, даже одинаковых, но находящихся при разных углеродах цикла. В этом случае цис-соединение всегда имеет плоскость симметрии и, значит, оно оптически неактивно, а его зеркальное изображение тождественно с оригиналом:



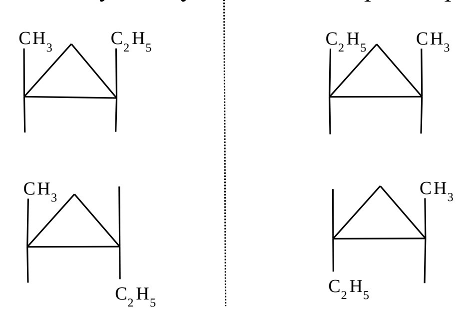
Транс-соединение, напротив, не имеет плоскости симметрии, и его зеркальное отображение не совпадает с оригиналом:



Исключением являются такие дизамещенные циклоалканы с четным числом атомов углерода в цикле (циклобутаны, циклогексаны и т.д.), у которых заместители (одинаковые или разные, в цис или транс - положениях) находятся у наиболее удаленных друг от друга атомов углерода. В этом случае цис- и транс- соединения имеют плоскость симметрии, проходящую через эти два удаленных углерода, а потому и цис- и транс - соединения оптически неактивны:



При разных заместителях и цис- и транс - изомер (кроме рассмотренного выше исключения) оптически активны, следовательно такие циклоалканы существуют в виде четырех стереоизомеров:



5.2. Строение молекул

Поскольку в циклоалканах атомы углерода связаны простыми связями, тип гибридизации атомных орбиталей углерода sp^3. Однако σ-связи в малых трех- и четырехчленных циклах отличаются от обычных σ-связей.

Максимумы перекрывания находятся не на прямых, соединяющих центры атомов углерода, а располагаются на некотором расстоянии—вне треугольника и четырехугольника молекул. С—С-связи молекулы циклопропана носят название банановых связей (в циклобутане σ-связи тоже изогнуты относительно оси С—С, но это отклонение невелико). Банановые связи занимают промежуточное положение между обычными σ- и π-связями.

Три углеродных атома кольца циклопропана лежат в одной плоскости. Если представить циклопропан в виде правильного плоского треугольника, то углы между связями С—С—С будут равны 60^0. Нормальные валентные углы углерода составляют 109^0. Таким образом, отклонение от нормального валентного угла для каждого углерода в циклопропане должно составлять 49^0.

Если **циклобутан** представить в виде квадрата, то угол каждой связи С—С—С должен оказаться на 19^0 меньше, чем нормальный.

В **циклопентане** пять групп $—CH_2$ могут образовывать правильный пятиугольник (внутренние углы 108^0) при очень небольшом искажении нормальных валентных углов углерода. Отклонение от нормального валентного угла составляет 1^0.

Если бы циклогексан существовал в виде правильного плоского шестиугольника с атомами углерода в вершинах углов, то углы между связями С—С—С были бы равны 120^0. То есть в **циклогексане** отклонение от 109^0 составляет 11^0 для каждого из углеродных атомов.

В семи- и восьмичленных циклах отклонение от нормального валентного угла sp^3- гибридизованного углерода составляет соответственно 19^0 и $25{,}5^0$.

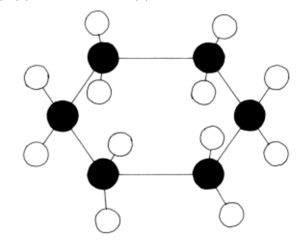
Таким образом, наименее напряженными циклами, в которых отклонение угла 109^0 наименьшее, будут пяти- и шестичленные циклы, а наиболее напряженными — трех- и четырехчленные циклы.

В связи с тем, что малые циклы наиболее напряженные, циклопропан и циклобутан значительно более реакционноспособны, чем нециклические алканы. По свойствам они близки к алкенам. Основной тип реакций — электрофильное присоединение A_E, результатом которого всегда оказывается раскрытие цикла путем разрыва связи С—С и образования соединения с открытой цепью.

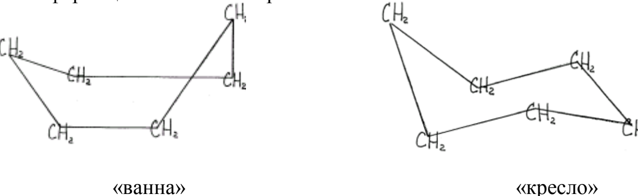
Связи С—С в циклоалканах большого размера, напряжены гораздо меньше, следовательно малореакционноспособны, и эти соединения по

своим химическим свойствам напоминают н - алканы. Основной тип реакций—свободнорадикальное замещение атомов водорода в цикле S_R.

Плоское строение для циклоалканов оказывается невыгодным по двум причинам. Во-первых, величины углов между связями С—С—С отличаются от нормального значения, во-вторых, атомы водорода должны находиться в заслоненном положении:



Вследствие взаимного отталкивания атомов при их сближении молекула может принимать в пространстве формы, возникающие в результате вращения атомов вокруг простых (ординарных) связей. Эти формы называются конформациями. Так, для циклогексана возможны конформации «ванны» и «кресла»:



«ванна» «кресло»

Разделить эти две формы невозможно, потому что они при обычных температурах быстро превращаются одна в другую. Конформация кресла значительно стабильнее и при комнатной температуре составляет более 99% равновесной смеси.

5.3. Физические свойства

Физические свойства циклоалканов аналогичны свойствам других углеводородов. Первые два представителя, циклопропан и циклобутан, при комнатной температуре — газы; следующие, с размером цикла от C_5 до C_{11}, — жидкости; высшие циклоалканы — твердые вещества. С увеличением размера цикла возрастает Т. кип. С водой циклоалканы не смешиваются, но смешиваются во всех соотношениях с большинством неполярных растворителей.

5.4. Химические свойства

5.4.1. Реакции присоединения

Проанализируем схемы химических реакций, характерных для циклоалканов. Для сравнения начнем с реакций пропилена

$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[20^0]{+H_2,\ Ni} CH_3-CH_2-CH_3$

$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{+Br_2} CH_2Br-CHBr-CH_3$

$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{+HBr} CH_3-CHBr-CH_3$

Циклопропан (CH_2, CH_2-CH_2):

$\xrightarrow[80^0]{+H_2,\ Ni} CH_3-CH_2-CH_3$

$\xrightarrow{+Br_2} CH_2Br-CH_2-CH_2Br$

$\xrightarrow{+HBr} CH_2Br-CH_2-CH_3$

Циклобутан (CH_2-CH_2, CH_2-CH_2) $\xrightarrow[120^0]{+H_2,\ Ni} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$

Другие реакции присоединения к циклобутану идут менее однозначно и в более жестких условиях. Циклопентан и циклогексан не вступают в реакции присоединения.

Механизм реакций присоединения — A_E

Циклопропан + $H \rightarrow :\ddot{Br}:$ $\longrightarrow$ $\overset{+}{C}H_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ + $:\ddot{Br}:^-$

карбкатион

$\overset{+}{C}H_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + :\ddot{Br}:^- \longrightarrow CH_2Br-CH_2-CH_3$

Присоединение к замещенным циклоалканам идет по правилу Марковникова:

Метилциклопропан (CH_2, $CH_2-CH-CH_3$) + HBr $\longrightarrow$ $CH_3-CH_2-CHBr-CH_3$

Механизм:

Метилциклопропан + $H \rightarrow :\ddot{Br}:$ $\longrightarrow$ (+ $:\ddot{Br}:^-$)

$\rightarrow \overset{+}{C}H_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$

$\rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}CH_3$ наиболее устойчивый вторичный карбкатион

$\rightarrow \overset{+}{C}H_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_3$

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}CH_3 + :\ddot{Br}:^- \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}CH_3$ |

5.4.2. Реакции замещения

Средние и большие циклы по химическим свойствам близки к алканам. Реакции замещения, такие, например, как хлорирование циклопентана и циклоалканов большего размера, имеют менее сложный характер, чем для соответствующих алканов, поскольку возможность образования изомерных продуктов замещения в данном случае гораздо меньше:

$$C_6H_{12} + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{h\nu} C_6H_{11}Cl$$

хлорциклогексан — один изомер

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{h\nu}$$

$$\rightarrow CH_2Cl—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3 +$$

$$+ CH_3—CHCl—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3 +$$

$$+ CH_3—CH_2—CHCl—CH_2—CH_2—CH_3$$

три изомера

Механизм реакции — радикальное замещение:

1-я стадия: инициирование

$$:\ddot{Cl}:\ddot{Cl}: \xrightarrow{h\nu} 2\,:\ddot{Cl}\cdot$$

2-я стадия: рост цепи

$$:\ddot{Cl}\cdot + C_6H_{12} \xrightarrow{-HCl} \cdot C_6H_{11}$$

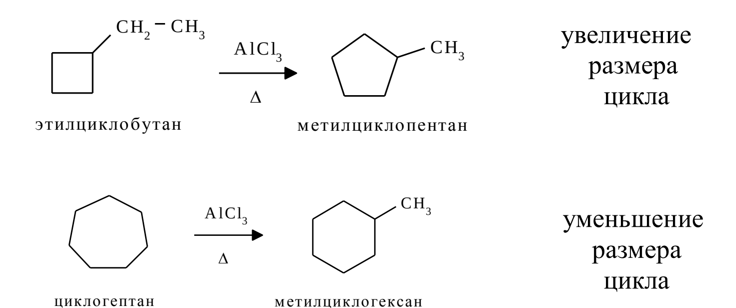
$$\cdot C_6H_{11} + :\ddot{Cl}:\ddot{Cl}: \longrightarrow C_6H_{11}Cl + :\ddot{Cl}\cdot$$

3-я стадия: обрыв цепи $:\ddot{Cl}\cdot + \cdot\ddot{Cl}: \longrightarrow Cl_2$

$\dot{C}H$, CH_2, CH_2, CH_2, CH_2, CH_2 + $:\ddot{Cl}$ $\longrightarrow$ CH_2, CH_2, $CH-Cl$, CH_2, CH_2, CH_2

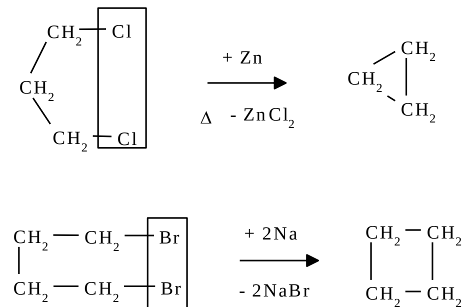
$\dot{C}H$ + $\dot{C}H$ $\longrightarrow$

5.4.3. Реакции с изменением размера цикла



5.5. Получение

5.5.1. Дегалогенирование алкилгалогенидов



5.5.2. Димеризация алкенов

$CH_2=C=CH_2$ + $CH_2=C=CH_2$ → $CH_2=C$—CH_2 / $CH_2=C$—CH_2 (цикл)

$CH_2=C=CH_2$ + $CH_2=C=CH_2$ → $CH_2=C$—CH_2 / CH_2—$C=CH_2$ (цикл)

5.5.3. Из нефти

В природе циклопарафины встречаются в значительных количествах в некоторых сортах нефти (например, в бакинской нефти). Поэтому их называют нафтенами.

5.5.4. Гидрирование бензола

$$C_6H_6 \xrightarrow[200^0\,C]{+3\,H_2,\ Pt} C_6H_{12}$$

5.6. Применение и отдельные представители

Циклопропан — бесцветный газ, используемый в качестве безвредного и не дающего последствий дыхательного наркотического средства.

Циклогексан — бесцветная жидкость с приятным запахом. Он широко используется как растворитель, однако прежде всего важен как исходное сырье для производства полиамидов. При его каталитическом окислении кислородом в зависимости от условий можно получить циклогексанол, циклогексанон или адипиновую кислоту:

Циклогексан $\xrightarrow{+O_2}$

- C_6H_{11}–OH — циклогексанол
- C_6H_{10}=O — циклогексанон
- $HOOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH$ — адипиновая кислота

В присутствии платины или палладия циклогексан может быть дегидрирован в бензол.

Циклические группировки атомов (содержащие от трех до шести углеродных атомов) входят в большинство терпенов, стероидов, алкалоидов. Поэтому так важно знать свойства и методы получения циклоалканов.

Адамантан выделен из нефти в 1933 г. Особый интерес химиков к адамантану объясняется тем, что скелет этого соединения представляет собой структурную единицу алмаза. Кристалл алмаза — это как бы полимер, построенный на основе скелета адамантана, в котором все С—Н-связи заменены С—С-связями.

H

H

H

H

6. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Название "ароматические соединения" возникло исторически для группы веществ, которые были выделены в начале XIX в. из природных источников, в основном растительных смол и бальзамов. Например, из росного ладана выделили бензойную кислоту.

В дальнейшем это название укрепилось за большим классом соединений, имеющих общие свойства, хотя зачастую не имеющих приятного запаха. Среди ароматических соединений наибольшее значение имеют вещества, в молекулах которых содержится одно или несколько бензольных колец. Структурным родоначальником этих веществ является бензол C_6H_6. Углеводороды бензольного ряда называются аренами.

6.1. Строение бензола. Понятие «ароматичность»

Бензол был впервые выделен Фарадеем в 1825 г. из светильного газа, из которого он выкристаллизовывался при охлаждении. Вскоре бензол обнаружили в продуктах переработки каменного угля (в каменноугольной смоле). Установление строения бензола долгое время представляло трудноразрешимую задачу. Было предложено 146 изомеров с формулой C_6H_6, однако все они не объясняли свойств бензола, главным образом равноценность атомов углерода.

Молекулярная формула бензола C_6H_6. Сравнивая ее с формулой алкана с таким же числом атомов углерода — гексаном C_6H_{14} — можно сделать предположение о значительной ненасыщенности бензола. Однако результаты опытов с бромной водой и раствором перманганата калия оказались неожиданными: бензол не обесцвечивал растворы этих веществ, не окислялся. Отсюда следует, что шесть атомов углерода молекулы бензола не образуют прямую или разветвленную цепь, имеющую непредельные связи (двойные, тройные).

В 1865 г. немецкий химик Фридрих-Август Кекуле предложил циклическое строение молекулы бензола, в которой соблюдается четырехвалентность углерода и двойные связи чередуются с одинарными:

Циклическое строение молекулы бензола подтверждается реакцией гидрирования: молекула бензола присоединяет три, а не четыре молекулы водорода, при этом получается известное циклическое соединение — циклогексан:

$$C_6H_6 \xrightarrow[200^0C]{+3H_2,\ Pt} C_6H_{12}$$

В пользу предложенной Кекуле формулы бензола говорит его синтез из ацетилена (в электрическом разряде), осуществленный в 1866 г. М. Бертло:

$$3C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$$

Часто формулу Кекуле записывают упрощенно, а именно опускают три группы CH и пишут лишь шестиугольник с указанием связей:

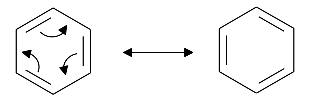
или

Этой формулой обозначают бензольное кольцо, или бензольное ядро.

В дальнейшем было установлено, что формулой Кекуле нельзя объяснить ряд накопившихся фактов. Например, почему бензол не окисляется, ведь он содержит двойные связи? Почему он не образует изомеры при наличии двух заместителей в положении 1,2:

CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

Под влиянием этих фактов Кекуле сделал следующее допущение: двойные и ординарные связи не закреплены у определенных атомов углерода, они могут перемещаться по кольцу:

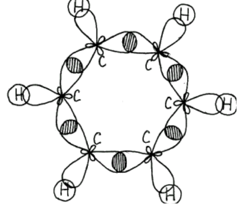


Решающую роль в установлении электронного строения бензола сыграли физические методы исследования. С их помощью установлено, что атомы углерода и водорода в молекуле бензола расположены в одной плоскости (плоское строение), расстояние между всеми ядрами атомов углерода составляет 0,14 нм. Эта величина составляет примерно среднее арифметическое между длиной простой (0,154 нм) и двойной (0,134 нм) связи, поэтому можно сказать, что в молекуле бензола полуторная связь. Все шесть атомов углерода образуют правильный шестиугольник.

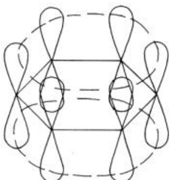
Физические методы, с одной стороны, подтвердили предположение Кекуле о циклическом строении молекулы бензола, а с другой —показали, что в ней отсутствуют обычные двойные и ординарные связи. Чтобы понять это, рассмотрим электронную трактовку строения молекулы бензола.

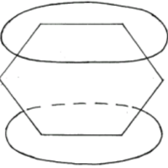
Все 6 атомов углерода находятся в состоянии sp^2-гибридизации, 6 атомов углерода и водорода лежат в одной плоскости и образуют σ - скелет молекулы:





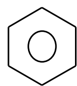
Помимо трех гибридных sp^2-орбиталей, образующих 3 σ-связи (две с соседними атомами углерода и одну с атомом водорода), каждый атом углерода имеет одну негибридизованную P_Z-орбиталь. Шесть P_Z-орбиталей атомов углерода располагаются перпендикулярно плоскости σ -связей и параллельно друг другу. Они перекрываются друг с другом, образуя общее π-электронное облако.





Перекрывание происходит выше и ниже плоскости σ - связей. Таким образом, в молекуле бензола осуществляется круговое сопряжение.

СОПРЯЖЕНИЕ — это выравнивание связей и зарядов в реальной молекуле по сравнению с идеальной, но несуществующей структурой. Этот факт принято отражать следующей формулой:



В результате все связи в молекуле бензола выравнены и имеют длину 0,14 нм.

Круговое сопряжение дает выигрыш в энергии 153 кДж/моль. Это энергия делокализации. Именно такое количество энергии нужно затратить, чтобы нарушить ароматическую систему бензола.

Энергия сопряжения бензола была рассчитана с помощью следующих экспериментальных данных. Гидрирование двойной связи циклогексена, где отсутствует сопряжение, сопровождается тепловым эффектом:

$$+\ H_2 \xrightarrow{Pt} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 \text{ (цикл)} \qquad \Delta H = -121 \text{ кДж / моль}$$

При каталитическом гидрировании бензола должно было бы выделиться (если считать, что сопряжения нет) 121 * 3 = 363 кДж/моль. В действительности, энергии выделяется значительно меньше:

$$+\ 3H_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 \text{ (цикл)} \qquad \Delta H = -210 \text{ кДж / моль}$$

Молекула бензола на 153 кДж/моль (363 – 210) беднее энергией по сравнению с гипотетическим циклогексатриеном; эта величина —энергия сопряжения бензола. Она примерно в 10 раз превышает энергию сопряжения бутадиена-1,3.

Такое электронное строение объясняет устойчивость бензола. Бензол устойчив к нагреванию без доступа воздуха (до 900 градусов), не склонен к реакциям присоединения, так как это приводит к нарушению 6 π-электронной сопряженной системы.

Такие особенности (высокая термическая устойчивость, отсутствие склонности к реакциям присоединения) характерны для всех ароматических соединений. Условие ароматичности было сформулировано немецким физиком Э. Хюккелем (1931):

Соединение ароматично, если оно имеет плоский цикл и сопряженную π-электронную систему, охватывающую все атомы цикла и содержащую (4n+2) электронов, где n = 0,1,2,...

Рассмотрим примеры ароматических соединений.

Для n=0 (в правиле Хюккеля) получаем, что число сопряженных π-электронов должно быть равно 2. Единственной возможной ароматической системой с двумя π-электронами и плоским циклическим скелетом должен быть циклопропенилий катион

+
CH
CH=CH

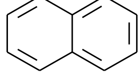
или

CH
(+)
CH—CH

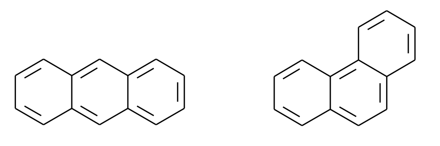
у которого все 3 атома C находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, но одна π - орбиталь свободна, т. е. один углеродный атом имеет положительный заряд, который легко перемещается по циклической сопряженной системе (делокализованный заряд).

Для n=1 число π-электронов должно быть равно 6. Типичным представителем ароматического соединения с 6π-электронами является бензол.

Для n=2 число π-электронов равно 10. Ароматическим соединением с системой из 10 сопряженых π-электронов является нафталин:



Для n=3 число π-электронов равно 14. 14 π-электронов имеют антрацен и фенантрен .



антрацен фенантрен

Нафталин, антрацен и фенантрен выделены из каменноугольной смолы.

6.2. Номенклатура и изомерия аренов

Общая формула аренов C_nH_{2n-6}. Название гомологов бензола по номенклатуре IUPAC получают добавлением названия радикала, соединенного с бензольным ядром, к слову “бензол”.

CH_3 — метилбензол (толуол)

C_2H_5 — этилбензол

CH_3 CH_3 CH — изопропилбензол

В скобках указаны тривиальные названия веществ. Структурная изомерия аренов обусловлена расположением заместителей в бензольном ядре, а также строением радикала. Например, формуле C_8H_{10} отвечают следующие соединения:

этилбензол

1,2-диметилбензол (орто-ксилол)

1,3-диметилбензол (мета-ксилол)

1,4-диметилбензол (пара-ксилол)

Для того чтобы назвать вещества, содержащие несколько заместителей при бензольном ядре, атомы углерода бензольного ядра нумеруют. Положение замещения 1,2 называется орто-положением; 1,3 — мета-положением, а 1,4 — пара-положением. Радикалы ароматических соединений называют арильными радикалами: $C_6H_5^{\cdot}$ — фенил, $C_6H_5CH_2^{\cdot}$ — бензил, $CH_3C_6H_4^{\cdot}$ — толил.

6.3. Физические свойства

Первые члены гомологического ряда бензола — бесцветные жидкости со специфическим запахом, легче воды. Нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях и смешиваются с ними во всех соотношениях. Бензол и его гомологи сами являются хорошими растворителями для многих органических веществ. Горят сильно коптящим пламенем. Бензол токсичен. Толуол и другие гомологи бензола значительно менее токсичны, что связано с их легкой окисляемостью в организме человека и животных до бензойной и других ароматических кислот (табл.6).

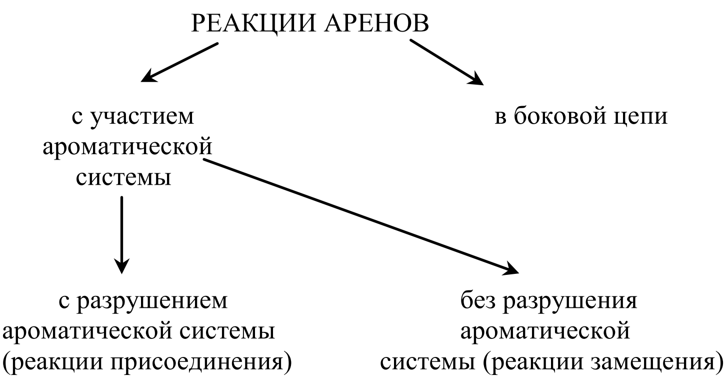
Таблица 6. Физические свойства аренов

Формула	Название	Т. пл.,^{0}С	Т. кип.,^{0}С	Плотность, г/см^3
C_6H_6	Бензол	+5,51	80,10	0,879
$C_6H_5CH_3$	Толуол	–95,0	110,63	0,867
$C_6H_4(CH_3)_2$	Орто - ксилол	–29,0	144,4	0,880

$C_6H_4(CH_3)_2$	Мета - ксилол	–53,6	139,1	0,864
$C_6H_4(CH_3)_2$	Пара - ксилол	+13,2	138,4	0,861

6.4. Химические свойства

Все химические реакции, в которые вступают арены, можно классифицировать следующим образом:



Из электронного строения бензола (см. с. 105) вытекает, что наиболее типичными для ароматических соединений реакциями являются реакции без разрушения ароматической системы, т.е. реакции замещения.

6.4.1. Реакции замещения в бензольном ядре

Рассмотрим механизм этих наиболее типичных для аренов реакций.
Электронная плотность π-сопряженной системы представляет собой область отрицательного заряда, поэтому является удобным объектом для атаки электрофильным агентом (частицей с положительным зарядом). Поэтому арены вступают в ионные реакции по типу электрофильного замещения S_E (substitution electrophilic).

Реакции, в результате которых в молекуле происходит замещение атома или группы атомов на электрофил, называют реакциями электрофильного замещения.

Реакция идет в несколько стадий.

1-я стадия: образование π-комплекса. Электрофильный агент E^+ атакует π-электронное облако, и за счет электростатического взаимодействия образуется неустойчивый π-комплекс. Ароматическая система при этом не нарушается.

$+ \; E^+ \longrightarrow \; \rightarrow E^+$

π- комплекс

2-я стадия: образование σ-комплекса. Это медленная стадия. Происходит образование ковалентной связи между электрофильной частицей и одним из атомов углерода бензольного кольца. Связь образуется за счет двух π-электронов кольца и сопровождается переходом одного из атомов углерода из sp^2 в sp^3-гибридное состояние т.е. он становится тетраэдрическим. Ароматическая система при этом нарушается. Четыре оставшихся π-электрона. распределяются между пятью атомами углерода и образуется карбкатион, или σ-комплекс:

π- комплекс 1*а* 1*б* 1*в* σ-комплекс (карбкатион)

σ-комплекс (карбкатион) описывается набором структур 1*а*, 1*б*, 1*в*, являющихся результатом перераспределения π-электронов в сопряженных системах и называющихся резонансными.

3-я стадия: отщепление протона. Нарушение ароматичности энергетически невыгодно, поэтому структура σ-комплекса менее устойчива, чем ароматическая структура. Для восстановления ароматичности происходит отщепление протона от атома углерода, связанного с электрофилом. При этом два электрона возвращаются в π-сопряженную систему и тем самым восстанавливается ароматичность.

σ-комплекс

Рассмотрим конкретные примеры реакций электрофильного замещения.

6.4.1.1. Галогенирование

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5Cl + HCl$$

Возможно полное замещение водорода на хлор с образованием гексахлорбензола:

$$C_6H_6 + 6\,Cl_2 \xrightarrow[\Delta]{FeCl_3} C_6Cl_6 + 6\,HCl$$

Бензол не реагирует с Cl_2 или Br_2 при обычных условиях (не обесцвечивает бромную воду). Реакция может протекать только в присутствии катализаторов — безводных солей $AlCl_3$, $FeCl_3$, $AlBr_3$, $FeBr_3$, т.е. кислот Льюиса.

Г. Льюисом (1923) была предложена общая теория кислот и оснований, согласно которой кислотные и основные свойства соединений определяются их способностью принимать или отдавать пару электронов с образованием связи. Кислотами Льюиса могут быть атом, молекула или катион, обладающие вакантной орбиталью и способные принимать пару электронов с образованием ковалентной связи. Представителями кислот Льюиса служат галогениды элементов второй и третьей групп периодической системы, d-элементов (BF_3, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$),протон. Кислоты Льюиса — акцепторы пары электронов.

Роль катализатора заключается в поляризации молекулы Cl_2, Br_2 с образованием из нее электрофильной частицы:

$$Cl{:}Cl + FeCl_3 \rightleftarrows FeCl_4^- + Cl^+$$

Электрофил Cl^+ атакует молекулу бензола и реакция идет в три стадии, как было описано выше:

1) $C_6H_6 + Cl^+ \longrightarrow [C_6H_6 \cdot Cl^+]$

π- комплекс

2) $[C_6H_6 \cdot Cl^+] \longrightarrow [C_6H_6Cl]^+$

σ-комплекс

3) $[C_6H_6Cl]^+ + FeCl_4^- \longrightarrow C_6H_5Cl + HCl + FeCl_3$

Эта реакция используется для получения только хлор- и бромзамещенных аренов. Реакция с F_2 протекают слишком бурно и получить таким образом F - замещенные арены невозможно. Реакция иодирования не идет, ввиду слишком низкой активности I_2.

6.4.1.2. Нитрование

Бензол очень медленно реагирует с HNO_3 (к) даже при нагревании. Необходима ***нитрующая смесь*** — HNO_3(к) + H_2SO_4 (к). Тогда реакция протекает легко:

$$C_6H_5H + HNO_3 \xrightarrow[50^0]{H_2SO_4(k)} C_6H_5NO_2 + H_2O$$

Атакующей частицей является NO_2^+ — нитроний - катион. Он образуется в смеси азотной и серной кислот следующим образом:

$$H-\ddot{O}-N^+(=O)-O^- + H^+ \longrightarrow H-O^+(H)-N^+(=O)-O^-$$

$$H-O^+(H)-N^+(=O)-O^- \longrightarrow H_2O + O=N^+=O$$

6.4.1.3. Сульфирование

Сульфирование (введение SO_3H) происходит при взаимодействии аренов с дымящей концентрированной серной кислотой (в которой растворен SO_3).

$$C_6H_6 + SO_3 \underset{}{\overset{H_2SO_4(k)}{\rightleftarrows}} C_6H_5SO_3H$$

бензолсульфокислота

или

$$C_6H_6 + H_2SO_4(k) \rightleftarrows C_6H_5SO_3H + H_2O$$

В отличие от других реакций электрофильного замещения, это обратимая реакция. При нагревании с водой происходит десульфирование.

6.4.1.4. Алкилирование бензола по Фриделю — Крафтсу (1887)

Алкилирование — это введение в бензольное ядро алкильной группы с получением гомологов бензола.

Алкилирование можно осуществить с помощью галогеналканов:

$$C_6H_6 + CH_3-Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_3 + HCl$$

В качестве катализатора используется хлорид алюминия.

Механизм реакции такой же, как при галогенировании. Электрофилом является углеводородный катион:

$$CH_3Cl + AlCl_3 \rightarrow \underset{\text{электрофил}}{CH_3^+} + AlCl_4^-$$

Алкилирование бензола можно осуществить используя алкены. Алкены реагируют с бензолом с образованием его гомологов в присутствии минеральных кислот: H_2SO_4, HF, H_3PO_4. Минеральные кислоты нужны для получения электрофила:

$$CH_2 = CH—CH_3 + H^+ \rightarrow \underset{\text{электрофил}}{CH_3—\overset{+}{C}H—CH_3}$$

Ион водорода присоединяется к более гидрогенизированному атому C по правилу Марковникова (см. разд. 2.4.2).

Далее электрофил атакует молекулу бензола, и реакция протекает в три стадии, как было описано выше.

Суммарная запись реакции:

$$C_6H_6 + CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{H^+} C_6H_5{-}CH(CH_3)_2$$

изопропилбензол (кумол)

6.4.1.5. Ацилирование бензола по Фриделю — Крафтсу

Ацилирование — это введение в молекулу органического вещества ацила $R—C{\overset{O}{/\!/}}\backslash$ с помощью ангидридов или хлорангидридов кислот.

Реакции протекают в присутствии кислот Льюиса ($AlCl_3$ и др.)

$$CH_3{-}C(=O){-}Cl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5{-}C(=O){-}CH_3 + HCl$$

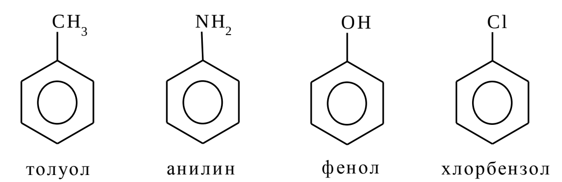
хлорангидрид уксусной кислоты; ацетофенон

Роль катализатора — образование электрофила:

$$CH_3—C(=O)—Cl + AlCl_3 \rightarrow \underset{\text{электрофил}}{CH_3—\overset{+}{C} = O} + AlCl_4^-$$

6.4.1.6. Особенности реакций замещения у производных бензола

Рассмотрим следующие вещества:



Предположим, что возникла необходимость провести реакцию замещения, например реакцию хлорирования. Возникает вопрос, куда будет вставать атом хлора, т.е. в какое положение в бензольном ядре? Для этого надо выяснить, как заместитель (CH_3—, NH_2—, OH—, Cl—) влияет на распределение электронной плотности в бензольном ядре. Таким образом, встает вопрос о влиянии заместителя и бензольного ядра.

В молекулах, где имеются только σ-связи, взаимное влияние атомов, обусловленное их различной электроотрицательностью, осуществляется через индуктивный эффект. В молекулах, где имеется сопряжение, проявляется действие ***мезомерного эффекта***, или эффекта сопряжения.

Мезомерный эффект (М) — это влияние заместителя, передающееся по сопряженной системе π-связей.

В бензоле электронная плотность равномерно распределена между атомами углерода. Однако равномерное распределение π-электронного облака нарушается, если ввести заместитель. Происходит перераспределение электронной плотности, и реакционная способность бензольного кольца меняется. Все заместители по характеру их влияния на бензольное кольцо можно разделить на ***электронодонорные*** и ***электроноакцепторные***.

Электронодонорные заместители повышают электронную плотность в бензольном ядре. Они проявляют либо положительный мезомерный (+М)-эффект (—NH_2, —OH), либо положительный индуктивный (+I)-эффект (—CH_3).

Заместители, проявляющие +М-эффект, содержат неподеленные электронные пары у атома, непосредственно связанного с бензольным кольцом: — NH_2, — OH. Электронная пара атома азота или кислорода вступает в общее сопряжение с π-электронной системой бензольного кольца и увеличивает длину сопряженной системы. Происходит перераспределение электронной плотности в бензольном ядре с некоторым ее сосредоточением в орто- и пара - положениях:

+M (орто) δ− δ- (орто) δ− (пара)   +M NH_2 δ− δ− δ−

Электронодонорными заместителями также являются группы, проявляющие положительный индуктивный эффект — алкильные радикалы.

За счет +I-эффекта алкила электронная плотность в бензольном ядре увеличивается, особенно в орто- и пара-положениях:

CH_3 +I δ− δ− δ−

Таким образом, электронодонорные заместители увеличивают электронную плотность в бензольном кольце (активируют бензольное кольцо). Поэтому реакции электрофильного замещения для веществ, молекулы которых содержат электронодонорные группы, протекают легче, чем у бензола (с большей скоростью и в более мягких условиях). В этих реакциях электрофил ориентируется в орто- и пара-положение, поэтому электронодонорные группы называют ***орто-, пара - ориентантами*** или ***ориентантами первого рода***.

Электроноакцепторные заместители понижают электронную плотность в бензольном ядре.

Электроноакцепторными являются группы атомов, проявляющих либо отрицательный мезомерный (–M)-эффект (—NO_2, —SO_3H, —CHO, —COOH), либо отрицательный индуктивный (–I)-эффект (—CF_3).

Заместители проявляющие –M-эффект, содержат электроотрицательные атомы (O, N), соединенные двойными связями с другими атомами. Двойные связи заместителя образуют общую сопряженную систему с π-электронами бензольного кольца; при этом электронная плотность в ароматической системе уменьшается в результате смещения в сторону электроотрицательных атомов заместителя:

δ+ δ+ δ+
нитробензол

δ+ δ+ δ+
бензальдегид

Возникает асимметрия в распределении электронной плотности в бензольном кольце: особенно низка электронная плотность в орто- и пара-положениях. Заместители, проявляющие –I-эффект (—CF_3), также оттягивают электронную плотность от бензольного кольца.

Таким образом, электроноакцепторные заместители дезактивируют бензольное кольцо, следствием чего является более низкая скорость реакций S_E по сравнению с бензолом. Электрофил при этом направляется в мета - положение, поэтому электроноакцепторные заместители называют ***мета - ориентантами***, или ***ориентантами второго рода***.

Ориентанты первого и второго рода

Ориентанты первого рода (орто-, пара-)	Ориентанты второго рода (мета-)
—OH, —NH_2,—Cl, —CF_3	—COOH,—CHO, —NO_2, —SO_3H

Поскольку химическая реакция протекает по тому из возможных направлений, где образуется более устойчивый интермедиат, ориентирующее действие заместителей можно объяснить, рассмотрев механизм электрофильного замещения в производных бензола и сравнив устойчивость образующихся карбкатионов.

Рассмотрим три возможности нитрования ароматического кольца в случае, когда оно содержит электроноакцепторную группу, например NO_2 , т.е. случай нитрования нитробензола:

(орто-) 1*а* ↔ 1*б* ↔ 1*в*

(мета-) 2*а* ↔ 2*б* ↔ 2*в*

(пара-) 3*а* ↔ 3*б* ↔ 3*в*

Интермедиат описывается набором резонансных структур. Чем они устойчивее, тем стабильнее интермедиат.

При нитровании нитробензола неустойчивыми будут интермедиаты в случае орто- и пара - положений по отношению к уже имеющейся NO_2-группе, так как в каждом из этих двух случаев одна из резонансных структур (1 *в* и 3 *б*) будет нести положительный заряд на атоме углерода, который уже связан с положительно заряженным атомом азота, что энергетически не выгодно. Для σ-комплекса, соответствующего мета-замещению (2 *а, б, в*), таких энергетически невыгодных резонансных структур нет, следовательно, и промежуточное соединение должно быть более устойчивым по сравнению с промежуточными соединениями, возникающими при атаках орто- и пара-положений.

Таким образом, скорость образования мета-изомера должна быть относительно самой высокой и его концентрация в реакционной смеси, следовательно, максимальной, что и наблюдается на опыте.

Рассмотрим теперь случай бромирования фенола, т.е. случай, когда уже имеющийся заместитель (OH) обладает сильно выраженным электронодонорным характером.

(орто-) 1*а* ↔ 1*б* ↔ 1*в* ↔ 1*г*

(мета-) 2*а* ↔ 2*б* ↔ 2*в*

(пара-) 3*а* ↔ 3*б* ↔ 3*в* ↔ 3*г*

В случае атаки орто- и пара-положений по отношению к уже имеющейся группе OH имеется еще одна дополнительная возможность стабилизации за счет делокализации заряда на OH-группе с участием свободной пары электронов атома кислорода (1 *г* и 3 *г* соответственно). Следовательно, σ-комплекс устойчивее для 1 и 3 случаев, в результате в реакционной смеси обнаруживаются преимущественно о- и п - изомеры.

Аналогично фенолу протекает замещение в галогенбензолах. Галоген обладает +M-эффектом и, так же как гидроксил, принимает участие в стабилизации σ-комплекса (свободная электронная пара галогена участвует в делокализации заряда):

(пара) и (орто)

Поэтому галогены — ориентанты первого рода.

Еще один пример электрофильного замещения — нитрование толуола.

(орто-) 1*а* 1*б* 1*в*

(мета-) 2*а* 2*б* 2*в*

(пара-) 3*а* 3*б* 3*в*

В случае атаки орто- и пара-положений резонансные структуры (1 *в* и 3 *б* соответственно) стабилизированы за счет положительного индуктивного эффекта метильной группы. Такой стабилизации нет в случае атаки мета - положения. Следовательно, алкильные группы являются, так же как и —OH, —NH_2 , —OR, ориентантами первого рода. Рассмотрим некоторые примеры реакций с участием производных бензола.

Реакции с участием производных бензола, содержащих заместители первого рода

Бромирование, нитрование, сульфирование и т.д. гомологов бензола протекают гораздо легче, чем у бензола.

При бромировании толуола в присутствии $FeBr_3$ образуются два органических вещества — орто -бромтолуол и пара -бромтолуол:

$$C_6H_5CH_3 + Br_2 \xrightarrow[- HBr]{FeBr_3} \text{о-бромтолуол} + \text{п-бромтолуол}$$

о-бромтолуол п-бромтолуол

Как было указано выше, бензол не реагирует с бромной водой. Однако фенол обесцвечивает бромную воду, реагируя с ней с образованием 2,4,6-трибромфенола — белого осадка. Реакция идет без катализатора с замещением сразу по трем позициям:

$$C_6H_5OH + 3Br_2 \xrightarrow{H_2O} C_6H_2Br_3OH\downarrow + 3HBr$$

2,4,6-трибромфенол

Реакции с участием производных бензола, содержащих заместители второго рода

Электроноакцепторные заместители (—NO_2, —SO_3H, —CHO, —COOH) снижают реакционную способность бензольного кольца, поэтому введение нового заместителя требует более жестких условий. Скорость реакции намного ниже, чем у бензола. Следующий заместитель становится в мета - положение.

Например, нитрование нитробензола протекает в 10 000 раз медленнее, чем самого бензола:

$$C_6H_5NO_2 + HO-NO_2 \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_{4(к)}} C_6H_4(NO_2)_2$$

м-динитробензол

Ввести третью нитро-группу в бензольное кольцо еще сложнее, т.к. две уже имеющиеся нитро - группы существенно обедняют электронную плотность бензольного кольца.

Тринитробензол — идеальное бризантное (взрывающееся от детонации) взрывчатое вещество — все же был синтезирован. Но поскольку его производство оказалось слишком опасным и трудоемким, в настоящее время его не производят, а синтезируют 2,4,6-тринитротолуол — твердое вещество с сильными бризантными свойствами.

Синтез 2,4,6-тринитротолуола протекает значительно легче, т.к. —CH_3 — ориентант первого рода:

$$C_6H_5CH_3 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} \text{o-}/\text{п-}CH_3C_6H_4NO_2 \xrightarrow{HNO_3} CH_3C_6H_3(NO_2)_2 \xrightarrow{HNO_3} CH_3C_6H_2(NO_2)_3$$

2,4,6-тринитротолуол (тол, или тротил) — бризантное взрывчатое вещество, служащее для начинки снарядов.

6.4.2. Реакции с разрушением ароматической системы

Разрушение ароматической системы требует большой энергии и является невыгодным (см. разд. 6.1, ч. II), поэтому такие реакции идут в жестких условиях и являются немногочисленными. Из них мы рассмотрим окисление, гидрирование и хлорирование.

6.4.2.1. Окисление бензола

Бензол устойчив к окислению. В обычных условиях на него не действуют HNO_3, хромовая смесь, $KMnO_4$. Возможно окисление в жестких условиях кислородом воздуха при нагревании до 450^0C в присутствии оксида ванадия (V) в качестве катализатора:

$$C_6H_6 + 4,5\ O_2 \xrightarrow[450^0C]{V_2O_5} \text{(малеиновый ангидрид)} + 2\ CO_2 + 2\ H_2O$$

Происходит разрушение ароматической системы и образуется малеиновый ангидрид, который легко гидролизуется водой с образованием малеиновой кислоты:

$$\text{(малеиновый ангидрид)} + H_2O \longrightarrow HOOC{-}CH{=}CH{-}COOH$$

малеиновая кислота

6.4.2.2.Гидрирование (восстановление) бензола

Восстановление бензола протекает в довольно жестких условиях (t = 300°C) в присутствии Ni, Pt, Pd:

$$C_6H_6 + 3\,H_2 \xrightarrow[300^0C]{Ni} C_6H_{12}$$

циклогексан

6.4.2.3.Присоединение хлора

Бензол может присоединять хлор при ультрафиолетовом облучении:

$$C_6H_6 + 3\,Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_6Cl_6$$

гексахлорциклогексан (гексахлоран)

Продукт присоединения —**гексахлоран** — кристаллическое вещество, применяется как сильное средство для уничтожения насекомых (инсектицид). Однако в присутствии даже следов железа образуется $FeCl_3$ и реакция протекает по механизму S_E (электрофильное замещение) с образованием полихлорбензолов.

Помимо реакций с участием ароматической системы, гомологи бензола вступают в реакции с участием углеводородного радикала. Это так называемые реакции в боковой цепи.

6.4.3. Реакции в боковой цепи

Гомологи бензола состоят из ароматической части (бензольного ядра) и алифатической (алкильного радикала). Поэтому некоторые реакции (хлорирование, окисление) у них протекают несколько иначе, чем у бензола. Например, гомологи бензола легко окисляются с образованием бензолкарбоновых кислот. Ароматическая система при этом сохраняется, окислению подвергается алкильный радикал. Реакции хлорирования, бромирования на свету протекают по механизму радикального замещения в алкильном радикале.

Рассмотрим некоторые из реакций в боковой цепи.

6.4.3.1. Окисление гомологов бензола

Боковые цепи у гомологов бензола подвергаются действию сильных окислителей (HNO_3, $KMnO_4$, хромовая смесь). Боковой алкильный радикал независимо от длины углеродной цепи окисляется в карбоксильную группу.

Окисляемое соединение должно иметь хотя бы один атом водорода у α- атома углерода (т.е. атома углерода, непосредственно связанного с бензольным кольцом):

$$C_6H_5CH_3 + 3\,[O] \longrightarrow C_6H_5COOH + H_2O$$

бензойная кислота

$$C_6H_5CH_2{-}CH_3 + 6\,[O] \longrightarrow C_6H_5COOH + CO_2 + 2\,H_2O$$

где [O] — условное изображение окислителя. В полном виде реакция окисления толуола, например $KMnO_4$ в кислой среде, запишется следующим образом:

$5C_6H_5CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightarrow 5C_6H_5COOH + 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 14H_2O$.

6.4.3.2. Реакции замещения в боковой цепи

Алкильные радикалы вступают в те же химические реакции, что и алканы, т.е. в реакции замещения по радикальному механизму.

На свету гомологи бензола легко хлорируются, при этом происходит замещение водорода в алкильном радикале на хлор. Реакция протекает по радикальному механизму:

$$C_6H_5CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_5CH_2Cl + HCl$$

фенилхлорметан
(бензилхлорид)

$$C_6H_5CH_2{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_5CHCl{-}CH_3$$

1-фенил-1-хлорэтан

В последнем случае хлор замещает водород у более замещенного атома углерода (вторичного).

6.5. Методы получения аренов

6.5.1. Из каменноугольной смолы

Этот способ является основным промышленным способом получения ароматических соединений. При коксовании углей, т.е. при нагревании их без доступа воздуха при 1000 — 1200^{0}C отделяется каменноугольная смола. При ее перегонке получают бензол, толуол, этилбензол и другие ароматические вещества.

6.5.2. Из алифатических углеводородов

При циклизации и дегидрировании алканов при t = 300^{0}C в присутствии платины или Cr_2O_3, V_2O_5, MoO_3 получаются бензол и его гомологи:

$$C_6H_{14} \xrightarrow[300^0C]{Pt\ или\ Cr_2O_3, V_2O_5, MoO_3} C_6H_6 + 4\ H_2$$

$$C_7H_{16} \xrightarrow[300^0C]{Pt} C_6H_5CH_3 + 4\ H_2$$

6.5.3. Из ацетилена (Метод И. Д. Зелинского и Б. А. Казанского)

Бензол можно получить, пропуская ацетилен через нагретую до 600^{0}C трубку с активированным углем. Весь процесс тримеризации ацетилена можно изобразить схемой

$$3\ CH\equiv CH \xrightarrow[600^0C]{C\ акт} C_6H_6$$

или $3\,C_2H_2 \xrightarrow[600^0C]{C\ акт} C_6H_6$

6.5.4. Из алициклических углеводородов (метод Зелинского)

$$C_6H_{12} \xrightarrow[300^0C]{Pt\ или\ Pd} C_6H_6 + 3\,H_2$$

$$C_6H_{11}C_2H_5 \xrightarrow[300^0C]{Pt\ или\ Pd} C_6H_5C_2H_5 + 3\,H_2$$

6.5.5. Получение гомологов бензола по реакции Фриделя — Крафтса

$$C_6H_6 + CH_3-Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_3 + HCl$$

$$C_6H_6 + CH_2=CH_2 \xrightarrow{H^+} C_6H_5CH_2-CH_3$$

6.5.6. Получение гомологов бензола по реакции Вюрца — Фиттига

$$C_6H_5Br + C_2H_5Br + 2\,Na \xrightarrow[\Delta]{} C_6H_5C_2H_5 + 2\,NaBr$$

6.6. Отдельные представители гомологов и производных бензола

Бензол — бесцветная жидкость с характерным запахом, токсичен, легче воды, Т. кип.= 80,1^{0}С, широко используется в промышленной органической химии. Почти все соединения, имеющие в своем составе бензольное кольцо, получают из бензола. Бензол используется для синтеза

красителей, ПАВ (поверхностно-активных веществ), фармацевтических препаратов.

Например, из бензола получают анилин ($C_6H_5NH_2$) — родоначальник анилиновых красителей.

Бензольное кольцо входит в состав многих лекарственных веществ, например:

ацетилсалициловая кислота (аспирин)

$$H_2N-C_6H_4-C(=O)-O-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$$

новокаин

в состав гормонов:

$$(HO)_2C_6H_3-CH(OH)-CH_2-NHCH_3$$

адреналин

в состав сахарина (заменителя сахара)

Толуол ($C_6H_5CH_3$) — бесцветная жидкость, Т. кип.= 110,6^{0}С, легче воды, со своеобразным запахом. Применяется для получения тротила, бензойной кислоты и других органических соединений. Используется также как растворитель.

Стирол, или винилбензол: ($C_6H_5-CH=CH_2$) — приятно пахнущая жидкость,

Т. кип. = 145^{0}С. Получается из этилбензола:

$$C_6H_5-CH_2-CH_3 \xrightarrow[\Delta]{Cr_2O_3} C_6H_5-CH=CH_2$$

Полимеризацией стирола получают полистирол — термопластичный полимер, при комнатной температуре находящийся в стеклообразном состоянии.

$$n\ CH_2=CH(C_6H_5) \longrightarrow (-CH_2-CH(C_6H_5)-)_n$$

Полистирол — крупнотоннажный продукт химической промышленности. Он стоек к действию воды, кислот, щелочей. Используется как конструкционный материал в машиностроении; в радиотехнике; в бытовой промышленности (плафоны для светильников и т.п.); для получения пенопласта.

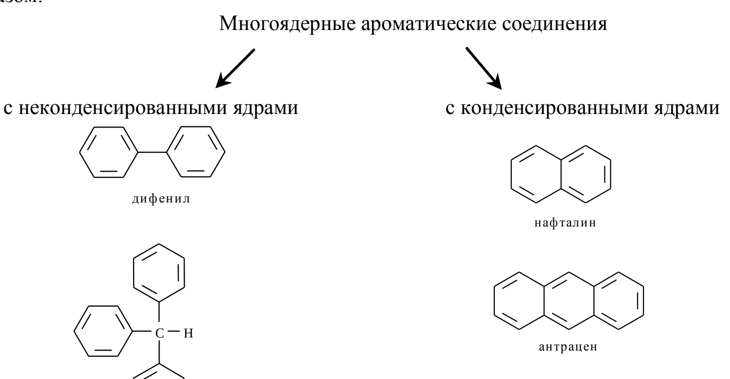
Стирол добавляют в реакционную смесь при синтезе каучуков и других полимеров для модификации их свойств.

Стирол в отличие от бензола является непредельным соединением и легко обесцвечивает бромную воду.

$$C_6H_5-CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5-CHBr-CH_2Br$$

6.7. Многоядерные ароматические соединения

Многоядерные ароматические соединения принято классифицировать следующим образом:



6.7.1. Соединения с неконденсированными ядрами

Дифенил — кристаллическое вещество с Т. пл. = 70^0C, которое можно получить при пропускании паров бензола через расплавленный свинец.

$$2\, C_6H_6 \xrightarrow[\Delta]{Pb} C_6H_5{-}C_6H_5 + H_2$$

Трифенилметан получается при взаимодействии бензола с хлороформом в присутствии $AlCl_3$:

$$CHCl_3 + 3\, C_6H_6 \xrightarrow[\Delta]{AlCl_3} (C_6H_5)_3C{-}H + 3\, HCl$$

Трифенилметан — это кристаллическое вещество, использующееся при синтезе органических красителей (фуксина, фенолфталеина). Формула фенолфталеина:

6.7.2. Соединения с конденсированными ядрами

Эти соединения выделяют из тяжелых фракций каменноугольной смолы.

Нафталин — бесцветное кристаллическое вещество, Т. пл. = 80^{0}С, летуч, обладает сильным характерным запахом, хорошо растворим в органических растворителях. Нафталин легче, чем бензол, вступает в реакции замещения:

Возможно полное замещение водорода на хлор с образованием соединения октахлорнафталина:

Как и бензол, нафталин окисляется в жестких условиях с образованием фталевого ангидрида:

Фталевый ангидрид легко гидролизуется во фталевую кислоту

сложные эфиры которой — фталаты — являются крупнотоннажными продуктами химической промышленности, т.к. широко применяются в качестве пластификаторов полимеров.

Антрацен — бесцветное кристаллическое вещество, используется для получения красителей.

Фенантрен — бесцветное кристаллическое вещество.

Его структура входит в состав многих биологически активных соединений: стероидов, витаминов, гормонов.

Существуют конденсированные системы из 4,5,6 и т.д. ядер.



Линейные конденсированные системы называются аценами. Некоторые предствители полициклических углеводородов обладают канцерогенным действием, т.е. способностью вызывать онкологические заболевания.

6.8. Небензоидные ароматические системы

К небензоидным относятся карбоциклические ароматические системы, углеродный скелет которых построен не из шестиугольных бензольных колец, а из других многоугольников.
Примерами таких систем являются циклопентандиенил - анион и тропилий - катион.

6.8.1. Циклопентадиенил-анион

Циклопентадиен (CH_2) является типичным непредельным углеводородом с двумя сопряженными π-связями.

При действии натрия на циклопентадиен происходит реакция:

$$C_5H_6 + Na \longrightarrow [C_5H_5]^{-} Na^{+} + 1/2\ H_2$$

Натрий передает свой электрон отрывающемуся от молекулы циклопентадиена протону, превращая его в атомарный водород, который рекомбинируется в молекулу. Катион натрия оказывается электростатически связанным с циклопентадиенил-анионом, в котором четыре электрона π-связей и электронная пара углерода, оставшаяся после отрыва протона, образуют ароматический секстет (6 π-электронов). Пятичленный цикл образован теперь пятью равноценными СН - группами, и циклопентадиенил-анион может быть изображен так:

CH, CH, CH, CH — CH (⊖)

Хотя циклопентадиенил-анион, несомненно, ароматичен, продемонстрировать это способностью к реакциям замещения невозможно, т.к. речь идет о заряженной частице. Любой электрофильный агент присоединяется к одному из пяти углеродов, нарушая ароматичность системы:

$$C_5H_5^{-} + H^{+} \longrightarrow C_5H_6\ (CH_2)$$

$$C_5H_5^{-} + Br_2 \longrightarrow C_5H_5Br\ (H,\ Br) + Br^{-}$$

При взаимодействии циклопентадиенил - аниона с хлористым железом образуется ферроцен — сэндвичеобразная ароматическая система.

Ферроцен вступает в реакции электрофильного замещения.

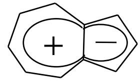
6.8.2. Тропилий-катион

Если к циклогептатриену присоединить молекулу брома (1,6-присоединение), а затем щелочью отнять одну молекулу HBr, то оставшийся атом брома сам покидает молекулу, уходя в виде аниона и оставляя катион тропилия

В тропилий-катионе ароматическая шестерка π-электронов делокализована между семью углеродными атомами. Тропилий -катион совершенно индифферентен к электрофильным атакам (т.к. несет положительный заряд), но крайне восприимчив к нуклеофильным атакам. При этом, однако, происходит не замещение, а присоединение с нарушением ароматичности и превращением в систему циклогептатриена:

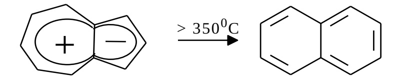
6.8.3. Азулен

Конденсированный бицикл из тропилиевого и циклопентадиенильного колец



за свой интенсивный цвет был назван азуленом.

Азулен является изомером нафталина и тоже содержит сопряженную систему из 10 π-электронов. В отличие от нафталина это полярное соединение (μ = 1,0 D). При нагревании выше 350^0С азулен превращается в нафталин:



Азулен вступает в реакции электрофильного замещения в пятичленном кольце.

7. ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Наиболее важные источники углеводородов — это природный и попутный нефтяной газы, нефть, каменный уголь.

7.1. Природный и попутный нефтяной газы

Природный газ

Основной составной частью этого газа является метан. Кроме метана в природном газе присутствуют ближайшие его гомологи — этан, пропан, бутан. Состав природного газа в различных месторождениях неодинаков. Средний состав его (в процентах по объему) следующий:

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	N_2 и др.
80 — 97	0,5 — 4,0	0,2 — 1,5	0,1 — 1,0	0 — 1,0	2 — 13

В качестве горючего природный газ имеет преимущества перед твердым и жидким топливом. Теплота сгорания его значительно выше, при сжигании он не оставляет золы, продукты сгорания более чистые в экологическом отношении.

Природный газ широко используется на тепловых электростанциях, в заводских котельных установках, различных промышленных печах: доменных, мартеновских, стекловаренных и других. Известно, какое большое значение приобрело использование природного газа в домашнем хозяйстве. Применяют его в автотранспорте (в баллонах под высоким давлением), что позволяет экономить бензин, снижать износ двигателя и благодаря более полному сгоранию топлива сохранять чистоту воздушного бассейна.

Природный газ — важный источник сырья для химической промышленности.

Попутный нефтяной газ

По своему происхождению этот газ тоже является природным. Особое название он получил потому, что находится в залежах вместе с нефтью — он растворен в ней и находится над нефтью, образуя газовую “шапку”. При извлечении нефти на поверхность он вследствие резкого падения давления отделяется от нее.

Путем химической переработки попутного газа можно получить больше веществ, чем из природного газа. Поэтому в настоящее время его улавливают и используют как ценное химическое сырье и хорошее топливо.

Чтобы использование попутного газа было рациональным, его разделяют на смеси более узкого состава. Смесь пентана, гексана и других углеводородов, жидких при обычных условиях (они частично улетучиваются из нефти с газами), образует ***газовый бензин***. Далее отделяется ***смесь пропана с бутаном***. После этого остается так называемый ***сухой газ***, состоящий преимущественно из метана и этана.

Газовый бензин применяется как добавка к бензинам для лучшего их воспламенения при запуске двигателя. Пропан и бутан в сжиженном состоянии широко используются в качестве горючего в быту и в автомобильном транспорте. Сухой газ используется для получения ацетилена, водорода и других веществ, а также в качестве топлива.

Из попутного газа извлекают для химической переработки и индивидуальные углеводороды: этан, пропан, н-бутан и др. Из них получают предельные углеводороды.

7.2. Нефть

НЕФТЬ — маслянистая горючая жидкость обычно темного цвета со своеобразным запахом; она немного легче воды и в воде не растворяется.

Состав нефти не одинаков. Но все они обычно содержат три типа углеводородов — алканы (преимущественно нормального строения), циклоалканы (нафтены) и ароматические, хотя соотношение этих углеводородов в нефти различных месторождений бывает разное. Помимо углеводородов, в меньших количествах в нефти содержатся органические соединения, в состав которых входят кислород, азот, сера и другие элементы. Имеются и высокомолекулярные соединения в виде смол и асфальтовых веществ.

Так как нефть — смесь углеводородов различной молекулярной массы, имеющих разные температуры кипения, то перегонкой ее разделяют на отдельные фракции, из которых получают ***бензин***, содержащий углеводороды C_5 — C_{11}, кипящие в интервале от 40 до 200^0C, ***лигроин***, содержащий углеводороды C_8 — C_{14} с температурой кипения от 150 до

250^0C, ***керосин***, включающий углеводороды C_{12} — C_{18} с температурой кипения от 180 до 300^0C, и далее ***газойль***. Это так называемые светлые нефтепродукты.

Бензин применяется в качестве горючего для автомашин и самолетов с поршневыми двигателями. Он используется также как растворитель масел, каучука, для очистки тканей и так далее. ***Лигроин*** является горючим для тракторов. ***Керосин*** — горючее для тракторов, реактивных самолетов и ракет. ***Газойль*** используется в качестве горючего для дизелей.

После отгонки из нефти светлых нефтепродуктов остается вязкая черная жидкость — ***мазут***. Из него путем дополнительной перегонки получают смазочные масла: автотракторные, авиационные, дизельные и др. Кроме переработки на смазочные масла, мазут подвергается химической переработке на бензин, а также применяется как жидкое топливо в котельных установках.

Из некоторых сортов нефти выделяют смесь твердых углеводородов — ***парафин***, а смешивая твердые и жидкие углеводороды, получают ***вазелин.***

ОКТАНОВОЕ ЧИСЛО

Вспомним, как работает автомобильный двигатель внутреннего сгорания. В цилиндр двигателя засасывается смесь паров бензина с воздухом, смесь сжимается поршнем. При этом температура в цилиндре автомобильного двигателя повышается до 250 — 300^0C, а давление достигает 1,0 — 1,5 МПа. По мере сжатия объем уменьшается, и соотношение начального и конечного объемов — так называемая степень сжатия — является важнейшим показателем работы двигателя, определяющим и требования к качеству топлива, и коэффициент полезного действия двигателя. Не случайно в характеристиках двигателей обычно указывается степень сжатия.

Увеличить степень сжатия выше этого уровня не позволяет топливо. Больший КПД дизельных двигателей определяется возможностью повышения степени сжатия до 14 — 17 МПа, так как в этих двигателях сжимают воздух, а не смесь его с парами топлива.

Бензиново-воздушная смесь поджигается электрической запальной свечой, в результате чего в смеси со скоростью 10 — 30 м/с пробегает фронт пламени. В течение сотых долей секунды бензин сгорает, температура в камере сгорания увеличивается до 2000^0C, а давление до 3,5 — 4,0 МПа.

Почему же нельзя увеличить степень сжатия в карбюраторном двигателе, почему качество топлива и КПД двигателя так тесно связаны? Дело в том, что химические процессы взаимодействия компонентов

бензина с воздухом начинают развиваться задолго до зажигания. Смесь сжимается, повышается её температура, и в бензине происходит окисление углеводородов, образуются кислородсодержащие вещества — сначала главным образом гидропероксиды углеводородов.

```
    H                               H
    |                               |
H—C—H                           H—C—H
    |                               |
H—C—H                           H—C—O — O — H
    |                               |
H—C—H      + O2          →      H—C—H
    |                               |
H—C—H                           H—C—H
    |                               |
H—C—H                           H—C—H
    |                               |
H—C—H                           H—C—H
    |                               |
    H                               H
н- гексан                     гидропероксид
```

Из гидропероксидов образуются спирты, эфиры, кислоты, которые сгорают, образуя воду и оксид углерода (IV). Однако разложение гидропероксидов может пойти и не таким спокойным путем. Если в смеси паров бензина с воздухом содержание гидропероксидов велико, они могут разложиться со взрывом. Обычно в этом случае в верхней части камеры идёт спокойное горение, но когда движущийся со скоростью 10 — 30 м/с фронт горения проходит большую ее часть, в не успевшей сгореть рабочей смеси возникает взрывоподобный процесс, называемый детонацией. Особенностью такого детонационного горения оказывается резкое увеличение скорости распространения химического процесса — до 1500 — 2000 м/с, то есть в 60 — 80 раз быстрее по сравнению с обычным горением. Возникает ударная волна, горение становится неравномерным. Двигатель начинает работать жестко и неустойчиво. Слышен резкий металлический стук, появляется дымный выхлоп. Детонация вредна, поскольку

вызываемое ею резкое повышение давления в цилиндрах может быть причиной повреждения подшипников коленчатого вала, поршней и других деталей двигателя. Кроме того, при детонации топливо сгорает не полностью, вследствие чего падает мощность и ухудшается экономичность двигателя.

Бензин — это смесь углеводородов, имеющих в молекуле от пяти до девяти атомов углерода и кипящих в пределах 60 — 170^{0}С. В состав бензинов входят предельные углеводороды (алканы с прямыми и разветвленными углеродными цепями), непредельные углеводороды (алкены, пяти- и шестичленные циклоалканы) и ароматические углеводороды — бензол и его гомологи.

Легче всего образуют гидропероксиды алканы с длинными неразветвленными цепями. Бензин, в котором много таких углеводородов, представляет наибольшую детонационную опасность. Если углеродный скелет парафина разветвлен, то детонационная опасность уменьшается. Такой же эффект достигается, если в молекуле имеются двойные связи. Меньше вероятность детонации, если цепь замкнута в кольцо. Наиболее велика устойчивость к детонации, если в бензине много ароматических углеводородов. Гидропероксиды у них образуются с трудом, а образовавшиеся легко распадаются.

Для количественной характеристики стабильности к детонации бензинов выработана ***октановая шкала***. Каждый сорт бензина характеризуется ***октановым числом***. Для того чтобы определить октановое число бензина, в специальных двигателях сравнивают поведение испытуемого бензина и эталонных смесей двух углеводородов: изооктана (2,2,4-триметилпентан) и нормального гептана. Октановое число изооктана, обладающего высокой детонационной стойкостью, принято за 100. Октановое число н-гептана, чрезвычайно легко детонирующего, принято за 0. Смеси н-гептана и изооктана имеют октановые числа, равные содержанию (в процентах) изооктана в них. Пользуясь такой шкалой, определяют октановые числа бензинов. Если говорят, что бензин имеет октановое число 76, то это значит, что он допускает такое же сжатие в цилиндре без детонации, как смесь, состоящая из 76% изооктана и 24% н-гептана. Чем выше октановое число, тем сильнее можно сжать бензин в цилиндре двигателя, тем больше может быть его КПД и меньше расход бензина на единицу мощности двигателя.

Бензины, извлекаемые из нефти, имеют сравнительно низкие октановые числа. Применяя специальные способы переработки, с которыми мы далее ознакомимся, получают бензины с более высокими октановыми числами.

Кроме того, в бензины вводят и специальные добавки, которые даже в небольших дозах заметно увеличивают октановое число. Чаще всего это

жидкость, главным компонентом которой является тетраэтилсвинец (ТЭС, $Pb(C_2H_5)_4$). Добавление небольших количеств этиловой жидкости, содержащей, кроме ТЭС, некоторые бромсодержащие органические вещества, значительно повышает октановое число бензина. Ввиду исключительной активности тетраэтилсвинца, являющегося сильнейшим нервным ядом, этилированные бензины окрашивают в зелёный цвет. Проникая в организм с парами бензина, через рот и кожу, он резко тормозит обменные процессы, разрушает нервную систему, вызывает нарушения кровеносной системы, механизм наследственности.

Помните! ТЭС—яд!

В будущем человечество откажется от этилированных бензинов.

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ

Прежде чем поступить на переработку, природная нефть подвергается обезвоживанию, обессоливанию и ряду других предварительных операций.

ПЕРЕГОНКА НЕФТИ

Установка для перегонки нефти состоит из трубчатой печи для нагревания нефти и ректификационной колонны, где нефть разделяется на фракции — отдельные смеси углеводородов в соответствии с их температурами кипения — бензин, лигроин, керосин и т.п. (рис.3).

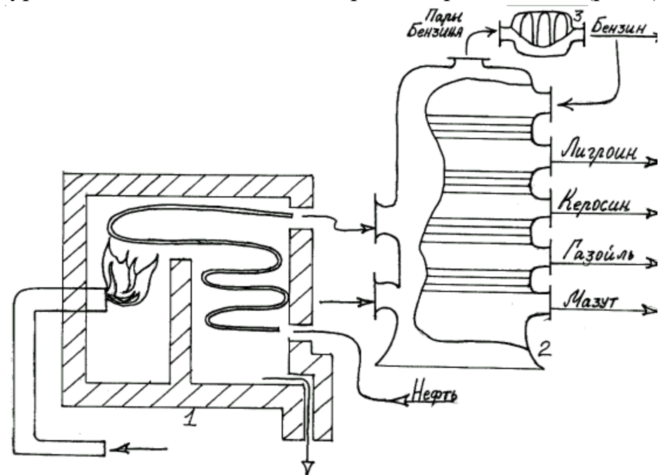


Рис.3. Схема трубчатой установки для непрерывной перегонки нефти:
1 — трубчатая печь, 2 — ректификационная колонна, 3 — холодильник

Печь обогревается горящим мазутом или газом. Нефть непрерывно подается по трубопроводу, нагревается в печи до 320 — 350^{0}С и в виде смеси жидкости и паров поступает в ректификационную колонну. Пары нефти, поступая в колонну, поднимаются вверх и проходят через отверстия в тарелках. Постепенно охлаждаясь при своем движении вверх, они конденсируются на тех или иных тарелках в зависимости от температур кипения. Образующиеся фракции на определенных уровнях выводятся из колонны.

Жидкая часть нефти стекает по тарелкам вниз, образуя мазут. Мазут подвергается дополнительной перегонке с целью получения смазочных масел. Для этого мазут нужно нагреть до температуры выше 350^{0}С. Но, оказывается, молекулы углеводородов, входящие в состав мазута, не выдерживают столь сильного нагревания и начинают разлагаться. Поэтому процесс ведут при пониженном давлении на так называемых вакуумных установках. В этих условиях углеводороды мазута переходят в парообразное состояние при более низкой температуре без разложения.

Вакуум-установка по внешнему виду напоминает установку для перегонки нефти. Сначала мазут нагревается в трубчатой печи, затем он поступает в ректификационную колонну. Пары мазута разделяются в колонне на фракции, дающие после очистки те или иные смазочные масла. Со дна колонны отводится неперегоняющаяся часть мазута —гудрон.

Установки для перегонки нефти и мазута обычно строят совместно, как атмосферно-вакуумные установки.

КРЕКИНГ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Получаемый при перегонке нефти бензин не может удовлетворить все возрастающий спрос на него. Перед нефтеперерабатывающей промышленностью встала серьезная задача — найти дополнительные источники получения бензина. Откуда же может быть получен бензин, если все легкокипящие углеводороды нефти уже извлечены из нее при перегонке?

Если перегонять мазут при атмосферном давлении, то крупные молекулы углеводородов при высокой температуре начинают разлагаться на более мелкие, значит, таким путем могут быть получены молекулы, отвечающие бензиновой фракции.

Процесс разложения углеводородов нефти на более летучие вещества называется крекингом (от англ. cracking — расщепление).

Химизм этого процесса следующий. При нагревании молекула алкана большой массы распадается на молекулы алкана и алкена меньших масс, например:

$C_{16}H_{34} \rightarrow C_8H_{18} + C_8H_{16}$
гексадекан октан октен

Получившиеся вещества частично могут разлагаться далее:

$C_8H_{18} \rightarrow C_4H_{10} + C_4H_8$

$C_4H_{10} \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4$

$C_4H_{10} \rightarrow C_3H_6 + CH_4$

Промышленный крекинг-процесс был изобретен русским инженером В.Г. Шуховым в 1891 г.

Существуют два основных вида крекинга — ***термический***, когда расщепление углеводородов производится при высокой температуре, и ***каталитический***, идущий с применением катализаторов — природных или синтетических алюмосиликатов.

Бензин термического крекинга существенно отличается от бензина прямой перегонки тем, что содержит непредельные углеводороды. Поскольку они имеют более высокие октановые числа, чем предельные, крекинг-бензин обладает большей детонационной стойкостью, чем бензин прямой перегонки. Однако такой бензин менее стоек при хранении, так как непредельные углеводороды вследствие окисления и полимеризации со временем осмоляются. Эти смолообразные продукты засоряют бензопроводы, образуют нагар на стенках цилиндров, клапанах и других частях двигателя. Чтобы сделать крекинг-бензин более стойким при хранении, добавляют вещества-антиокислители, препятствующие его осмолению.

В условиях ***каталитического крекинга*** наряду с реакциями расщепления идут реакции изомеризации. Непредельных углеводородов здесь образуется меньше, чем при термическом крекинге. Это влияет на качество образующегося бензина, так как наличие разветвленных углеводородов сильно повышает его октановое число, а уменьшение количества непредельных соединений делает бензин более устойчивым при хранении.

Термический и каталитический крекинг относятся к так называемым вторичным процессам нефтепереработки, то есть переработки не самой нефти, а фракций, полученных в результате первичной переработки. К вторичным относятся и другие каталитические процессы, например риформинг нефтепродуктов.

Риформинг — это процесс ароматизации бензинов, осуществляемый путем нагревания их в присутствии платинового катализатора. В этих

условиях идут реакции превращения алканов и циклоалканов в ароматические углеводороды, вследствие чего октановое число бензинов существенно повышается.

При все возрастающих масштабах добычи и переработки нефти большое значение приобретает охрана окружающей среды от загрязнения нефтепродуктами. Причины загрязнения могут быть различными —утечка нефти при ее перевозке, поступление нефтепродуктов со сточными водами предприятий в водоемы и др. Растекаясь тонким слоем по поверхности воды, нефтепродукты нарушают ее газообмен с атмосферой, лишая растительные и животные организмы нормальных условий жизнедеятельности. Для предупреждения подобных явлений принимают различные меры безопасности. Например, на нефтеперерабатывающих заводах строят очистные сооружения — пруды, в которых нефтепродукты и другие органические соединения разрушаются микроорганизмами.

Еще более опасно загрязнение воздушного бассейна вредными продуктами сгорания нефтепродуктов на промышленных энергоустановках, тепловых электростанциях, автомобильном транспорте. Сернистые и азотсодержащие вещества, имеющиеся в нефтепродуктах, при сгорании образуют оксиды серы и азота, которые вызывают коррозию аппаратуры, а поступая в атмосферу и распространяясь с воздушными потоками, они губительно действуют на все живое. Поэтому нефтепродукты подвергают гидроочистке — нагреванию на катализаторе в присутствии водорода. При этом сернистые и азотсодержащие вещества разрушаются, образуются сероводород и аммиак. Сероводород идет на производство серы и серной кислоты.

Существуют и другие методы защиты окружающей среды на нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах.

7.3. Каменный уголь

Важным источником ароматических углеводородов является коксование каменного угля. При нагревании каменного угля без доступа воздуха образуются четыре основных продукта: кокс, каменноугольная смола, аммиачная вода, коксовый газ.

Промышленная коксовая печь состоит из длинной узкой камеры, в которую сверху через отверстия загружают каменный уголь, и отопительных простенков, в каналах которых сжигают газообразное топливо (коксовый, или доменный, газ). При нагревании до 1000^0C сложные органические вещества, входящие в состав каменного угля, претерпевают химические превращения, в результате которых образуются кокс и летучие продукты.

Процесс коксования длится около 14 часов. После того как он закончится, образовавшийся кокс (“коксовый пирог”) выгружают из камеры в вагон и затем гасят водой. В камеру загружают новую партию угля, и процесс коксования начинается снова. После остывания кокс сортируют и направляют на металлургические заводы для доменных печей. Летучие продукты выводятся через отверстие вверху камер и поступают в общий газосборник, где из них конденсируются смола и аммиачная вода. Из несконденсировавшегося газа получают аммиак и легкие ароматические углеводороды (главным образом, бензол). Аммиак извлекают, пропуская газ через раствор серной кислоты. Ароматические углеводороды выделяют путем поглощения их растворителем и последующей отгонки из образующегося раствора. Из каменноугольной смолы путем фракционирования получают гомологи бензола, фенол, нафталин и много других веществ. Коксовый газ после очистки применяется в качестве топлива в промышленных печах. Он используется и как химическое сырье.

ЧАСТЬ III

ГОМОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1.ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫМИ называют производные углеводородов, у которых один или несколько атомов водорода замещены на атомы галогена.

Галогенопроизводные можно классифицировать по характеру углеводородного радикала.

Г А Л О Г Е Н О П Р О И З В О Д Н Ы Е

↙ ↓ ↘

алифатические | алициклические | ароматические

Cl

хлорциклогексан

CH_3—CH_2—Br

бромэтан

фторбензол

1.1. Номенклатура и изомерия

Название галогенопроизводного по номенклатуре IUPAC составляют следующим образом. Указывают цифрой положение (номер атома углерода, при котором находится заместитель), называют галоген и затем углеводород, которым образовано данное соединение.

CH_3—CH_2—CH_2—I

1-иодпропан

CH_3—CH(I)—CH_3

2-иодпропан

Заместители, включая галогены, перечисляют в алфавитном порядке:

CH_3—C(I)(CH_3)—CH_3

2-иод-2-метилпропан

CH_3—C(Cl)(CH_3)—CH_3

2-метил-2-хлорпропан

Распространены также и тривиальные названия, например $CHCl_3$ - хлороформ, CHI_3 – иодоформ, $C_6H_6Cl_6$ — гексахлоран.

Структурная изомерия у галогенопроизводных зависит от разветвления углеводородной цепи и от положения галогена.

Производные бензола, содержащие два атома галогена, могут существовать в виде трех изомеров:

1,2-дихлорбензол (о-дихлорбензол)

1,4-дихлорбензол (п-дихлорбензол)

1,3-дихлорбензол (м-дихлорбензол)

1.2. Физические свойства

Агрегатное состояние, Т. пл. и Т. кип. галогенопроизводных зависят от длины углеводородного радикала, от введенного галогена и от количества атомов галогена в молекуле.

С увеличением длины углеводородного радикала, с увеличением молекулярной массы галогена и с увеличением количества атомов галогена Т. кип. и Т. пл. галогенопроизводного увеличиваются, что связано с увеличением дисперсионного взаимодействия между молекулами (табл. 7).

Таблица 7. Температуры кипения некоторых галогенопроизводных

Формула	Т. кип. ^0C	Формула	Т. кип. ^0C	Формула	Т. кип. ^0C
CH_3F	–78,4	C_2H_5F	–37,7	CH_2Cl_2	40
CH_3Cl	–24,2	C_2H_5Cl	12,27	$CHCl_3$	61,1
CH_3Br	3,56	C_2H_5Br	38,4	CH_2I_2	182
CH_3I	42,4	C_2H_5I	72,3	CHI_3	218

Плотность галогенопроизводных зависит от природы заместителя. Хлорпроизводные, как правило, легче воды, бром- и иодпроизводные — тяжелее. Галогеналканы малорастворимы в воде, но растворяются в спиртах и других органических соединениях. Многие галогенопроизводные обладают наркотическими свойствами ($CHCl_3$); производные гомологов бензола с галогеном в боковой цепи имеют раздражающий запах, токсичны. Например, бензилбромид $C_6H_5CH_2Br$ применялся в первую мировую войну как слезоточивый газ, лакриматор (*lacrima*—слеза). Полихлорпроизводные часто используются как пестициды (уничтожают насекомых) или гербициды (уничтожают сорняки). Их примерами являются гексахлоран $C_6H_6Cl_6$ и ДДТ (дихлорфенилтрихлорметилметан):

Cl—C_6H_4—CH(CCl_3)—C_6H_4—Cl

Фторсодержащие соединения значительно отличаются по свойствам от других галогенопроизводных. Перфторуглеводороды (соединения, в которых все атомы H замещены на F) очень устойчивы, негорючи, нетоксичны. Они выдерживают нагрев до 400^0C, что используется в промышленности и технике. Соединения, содержащие хлор и фтор одновременно, называются фреонами. Они используются в качестве хладагентов в холодильных установках и кондиционерах.

Для обнаружения Cl^- и Br^- производных их вносят на медной проволочке в пламя горелки. При этом пламя окрашивается в зеленый цвет (проба Бейльштейна).

1.3. Характеристика связи С—Г

Галогены более электроотрицательны, чем углерод. Электроотрицательности галогенов (Х) соотносятся следующим образом:

$X_F(4,0) > X_{Cl}(3,0) > X_{Br}(2,8) > X_I(2,5)$

Электроотрицательность углерода в состоянии sp^3 - гибридизации: $X_{Csp^3} = 2,5$.

Связь С—Г полярна, поэтому при разрыве связи вероятность гетеролитического разрыва выше. Для того чтобы оценить возможность гетеролитического разрыва связей С—Г, необходимо учесть следующие факторы:

1) полярность связи,
2) энергию связи,
3) стабильность образующихся при разрыве связи ионов.

Самой полярной является связь С—F, которая одновременно является и самой прочной. Энергия связи С—Г уменьшается с увеличением ее длины, т.е. с увеличением радиуса галогена. Поэтому в ряду С – F —> С – I энергия связи уменьшается (табл.8).

Таблица 8. Характеристика связей С—Г, С—С, С—Н

Связь	Энергия, кДж/моль	Длина, нм
С—F	448	0,142
С—Cl	326	0,177
С—Br	285	0,191
С—I	213	0,213
С—H	414	0,112
С—C	347	0,154

Связь С—F прочнее связи С—С, следовательно разрыв ее при химических реакциях невыгоден. Самая непрочная связь С—I, поэтому можно ожидать высокой реакционной способности иодпроизводных.

Рассмотрим третий фактор. Стабильность образующихся частиц зависит от их размера. Из всех ионов галогенов I^- имеет самый большой размер. Отрицательный заряд I^- делокализуется в значительно большем объёме, чем у других галогенов, поэтому I^- самый устойчивый ион галогена. Суммирование всех этих факторов приводит к тому, что по легкости гетеролитического разрыва связи С—Г галогенопроизводные располагаются в ряд:

С—I > С—Br > С—Cl > С—F

Чем легче происходит разрыв связи в молекуле, тем более она реакционноспособна. Поэтому в химических реакциях иодиды должны

проявлять большую активность, чем бромиды, а бромиды — быть активнее хлоридов. Фторпроизводные из-за высокой прочности связей C—F инертны и для них не характерны реакции галогенопроизводных, которые будут рассмотрены ниже. Наличие связи C—Г сказывается на распределении электронной плотности во всей молекуле:

$$\overset{\delta 3+}{CH_3} \rightarrow \overset{\delta 2+}{CH_2} \rightarrow \overset{\delta 1+}{CH_2} \rightarrow Cl$$

Здесь имеет место отрицательный индуктивный эффект (–I-эффект), который постепенно затухает по цепи: $\delta_1+ > \delta_2+ > \delta_3+$.

В ароматических галогенопроизводных галоген связан с sp^2 -гибридным атомом углерода бензольного кольца. Связь C—Г в галогенаренах более прочная, чем в галогеналканах, так как неподеленная пара галогена смещается в сторону бензольного кольца, участвуя в сопряжении (+M - эффект), поэтому химическая активность в этих соединениях резко снижается.

1.4. Химические свойства галогенопроизводных

Итак, галогенопроизводные вступают в реакции с гетеролитическим разрывом связи C—Г. Все эти реакции можно разделить на две группы:



1.4.1. Реакции замещения в галогенопроизводных

В результате полярности связи C—Г атом углерода приобретает частично положительный заряд и становится ***электрофильным центром***, который может подвергаться атаке нуклеофилом. Нуклеофилами могут быть анионы (OH^-, CN^-, NH_2^- и др.) и нейтральные молекулы, имеющие неподеленную пару электронов у гетероатома (H_2O, NH_3 и др.)

Реакции, в результате которых в молекуле происходит замещение атома или группы атомов на нуклеофил, называют реакциями нуклеофильного замещения S_N.

Рассмотрим в общем виде механизм реакции нуклеофильного замещения. Роль нуклеофила выполняет либо анион, либо нейтральная молекула, в составе которой имеется атом с неподеленной парой электронов. Рассмотрим наиболее распространенный случай, когда нуклеофилом является анион X^-. Нуклеофил атакует электрофильный центр в молекуле галогеналкана. Им является α-атом углерода (непосредственно связанный с галогеном), так как именно на этом атоме углерода наибольший дефицит электронной плотности (+). Причем

атака осуществляется “с тыла” молекулы алкилгалогенида, так как атакуется малая доля гибридной орбитали:

нуклеофил субстрат переходное состояние продукт реакции уходящая группа

Сначала между нуклеофилом и α-углеродным атомом образуется связь за счет межмолекулярного взаимодействия, а связь С—Г постепенно разрыхляется. Это так называемое переходное состояние. Постепенно связь С—Х укрепляется, а С—Г — разрывается, галогенид -ион покидает молекулу и поэтому называется уходящей группой. С точки зрения гибридизации в галогенметане атомные орбитали атома углерода находились в sp^3-гибридном состоянии. В переходном состоянии (ПС) происходит “разгибридизация” одной гибридной орбитали:

sp^3 - гибридизация sp^2 - гибридизация

разгибридизованная орбиталь атома углерода

В ПС имеем пяти-координационный атом углерода. Образование ПС—самая медленная (лимитирующая) стадия; отрыв галогена, восстановление гибридизации атомных орбиталей углерода происходит быстро:

Определяет скорость самая медленная стадия — образование ПС, а в ней участвуют две частицы (X^- ион и молекула алкилгалогенида), поэтому механизм называется бимолекулярным - S_N2.

Доказательство механизма

(на примере взаимодействия метилгалогенида и гидроксида натрия):

1. Кинетическое (К.К.Ингольд, 1928).

$\upsilon = k * [CH_3Г] * [NaOH]$

Скорость реакции изменяется при изменении концентрации как алкилгалогенида, так и

щелочи, следовательно, в лимитирующей стадии участвуют две частицы - реакция бимолекулярна.

2. Стереохимическое

Если в галогеналкане атом углерода, связанный с галогеном будет хиральным, то при бимолекулярном нуклеофильном замещении конфигурация должна измениться:

$$:\ddot{Br}:^{-} + H(CH_3)(C_2H_5)C-I \longrightarrow \left[Br\cdots C(H)(CH_3)(C_2H_5)\cdots I\right]^{-} \longrightarrow Br-C(H)(CH_3)(C_2H_5) + :\ddot{I}:^{-}$$

Если был взят правовращающий изомер, то в результате реакции получили левовращаю щий. Это стереохимическое доказательство провели на галогенпроизводных циклоалканах. Однако не для всех алкилгалогенидов характерно нуклеофильное замещение по бимолекулярному типу. Нуклеофильное замещение может быть мономолекулярным (S_N1). Это двухстадийный процесс:

1 ст. $CH_3-C(CH_3)_2-Г \rightleftharpoons CH_3-\overset{+}{C}(CH_3)_2 + Г^{-}$ медленно

2 ст. $CH_3-\overset{+}{C}(CH_3)_2 + OH^{-} \longrightarrow CH_3-C(CH_3)_2-OH$ быстро

Процесс начинается с поляризации связи C—X. Образуется карбкатион и галогенид – анион. Этот механизм реализуется в том случае, если образовавшийся карбкатион устойчив:

$(CH_3)_3\overset{+}{C}$ — стабилизируется за счет положительного индуктивного эффекта (+I) трех метильных групп;

трет-бутильный карбкатион

$CH_2=CH-\overset{+}{C}H_2$ — стабилизируется за счет положительного мезомерного эффекта (+M) винильного радикала.

аллильный карбкатион

Первая стадия протекает медленно, а значит, определяет скорость процесса. Поскольку в ней участвует одна частица, механизм — мономолекулярный. Вторая стадия — взаимодействие карбкатиона с нуклеофильной частицей — протекает быстро.

Доказательство механизма

(на примере третбутилгалогенида и гидроксида натрия):

1. Кинетическое. $\upsilon = k_1 * [CH_3—C(CH_3)_2—Г]$

Скорость реакции зависит только от концентрации алкилгалогенида и не меняется при изменении концентрации щелочи.

2. Стереохимическое.

$$(CH_3)_3C—Cl \ (sp^3\text{-гибр.}) \rightarrow (CH_3)_3C^+ \ (sp^2\text{-гибр.}) + Cl^- \xrightarrow{OH^-} HO—C(CH_3)_3 + (CH_3)_3C—OH$$

В карбкатионе атомные орбитали положительно заряженного углерода sp^2-гибридизованы. И атака нуклеофила OH^- равновероятна с обеих сторон. Если в качестве исходного вещества взять алкилгалогенид с хиральным атомом углерода, то в качестве продуктов реакции будет смесь, состоящая из равных количеств лево- и правовращающего изомеров (рацемат — оптически неактивен). Это доказательство было проведено на галогенциклоалканах, в которых галоген связан с третичным углеродным атомом.

Чтобы определить, по какому механизму (S_N1 или S_N2) пойдет нуклеофильное замещение, нужно сравнить устойчивость карбкатиона в S_N1 и ПС в S_N2.

Стабильность карбкатиона определяется наличием стабилизирующих или дестабилизирующих заместителей, действия которых определяются их электронными эффектами (I, M):

$$C_6H_5\overset{+}{C}H_2 > CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2 > (CH_3)_3\overset{+}{C} > (CH_3)_2\overset{+}{C}H > CH_3\overset{+}{C}H_2 >$$

$$> CH_2{=}\overset{+}{C}H > \overset{+}{C}H_3 > HO{-}C({=}O){\leftarrow}\overset{+}{C}H_2 >> NO_2{\leftarrow}\overset{+}{C}H_2 > CF_3{\leftarrow}\overset{+}{C}H_2$$

Устойчивость карбкатионов в этом ряду уменьшается. Если карбкатион устойчив (бензильный, аллильный, третичный алкильный), то реакция пойдет по S_N1.

Устойчивость ПС определяется наличием или отсутствием пространственных затруднений:

$$\left[X \cdots \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H \quad H}{C}} \cdots Г \right]^-$$

в этом ПС атомы водорода малы по размеру, пространственных затруднений для размещения ОН - группы и галогена у атома углерода нет – ПС стабильно.

$$\left[X \cdots \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle CH_3 \quad CH_3}{C}} \cdots Г \right]^-$$

в этом ПС метильной группы большого размера, они создают затруднения для размещения ОН - группы и Г. ПС—неустойчиво.

Именно поэтому S_N2 характерно для CH_3Cl; $CF_3—CH_2 — Г$; $NO_2—CH_2 — Г$; $CH_3—C(=O)—CH_2 — Г$ и др.

S_N1 – для $(CH_3)_3CГ$; $CH_2 = CH_2—CH_2Г$; $C_6H_5—CH_2Г$ и др.

Для соединений $CH_3—CH_2—Cl$; $CH_3—CH(CH_3)—Cl$ реакции нуклеофильного замещения идут по смешанному механизму $S_N1 – S_N2$.

Реакции нуклеофильного замещения являются, как правило, обратимыми.

Для протекания реакции в прямом направлении необходимо, чтобы уходящая группа была более стабильной, чем группа, вступающая в молекулу. Стабильность I^- выше, чем Br^- и Cl^- вследствие большего радиуса, поэтому реакции нуклеофильного замещения для иодалканов протекают практически необратимо и с большей скоростью, чем для бром- и хлорпроизводных.

В органической химии стабильную уходящую группу принято называть хорошей, а нестабильную – плохой. Хорошими считаются группы атомов, образующих молекулу (например, H_2O) или ион, заряд которого делокализован в большем объеме.

Рассмотрим конкретные примеры реакций нуклеофильного замещения.

1.4.1.1. Гидролиз галогеналканов

Гидролиз протекает в водном растворе щелочи. Роль нуклеофила выполняет гидроксил OH^-. В результате реакции образуется спирт (общая формула R—OH):

$$\underset{\text{бромэтан}}{CH_3—CH_2 — Br} + KOH \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{этанол}}{CH_3—CH_2 — OH} + KBr$$

Хлоропроизводные гидролизуются труднее, чем бром- и иодпроизводные.

1.4.1.2. В з а и м о д е й с т в и е с о с п и р т а м и (а л к о г о л и з)

В результате алкоголиза получаются простые эфиры (общая формула R`-O-R``). Роль нуклеофила выполняет молекула спирта, атом кислорода которой имеет неподеленные пары электронов (R-$\ddot{\text{O}}$-H). Спирты довольно слабые нуклеофилы, так как электроотрицательный кислород прочно удерживает неподеленные пары электронов. Для усиления нуклеофильности нейтральную молекулу спирта превращают в алкоксид - ион (RO^-) действием металлического натрия. Эта процедура называется активацией нуклеофила.

1. Активация нуклеофила:

$$2C_2H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_2H_5ONa + H_2\uparrow$$

этоксид натрия
(этилат натрия)

$$C_2H_5ONa \rightleftarrows C_2H_5O^- + Na^+$$

этоксид -ион

2. Нуклеофильное замещение S_N2:

$$C_2H_5O^- + \overset{\delta+}{CH_3}\rightarrow\overset{\delta-}{I} \longrightarrow \left[C_2H_5O\cdots CH_3\cdots I\right]^- \longrightarrow C_2H_5-O-CH_3 + I^-$$

Уравнение реакции: $C_2H_5ONa + CH_3I \rightarrow C_2H_5\text{-}O\text{-}CH_3 + NaI$

1.4.1.3. В з а и м о д е й с т в и е с а м м и а к о м (а м и н о л и з)

Продуктом реакции является амин ($R\text{-}NH_2$).

Роль нуклеофила выполняет молекула аммиака, содержащая неподеленную пару электронов у атома азота.

$$H_3\ddot{N} + C_2H_5-\overset{\delta+}{CH_2}\rightarrow\overset{\delta-}{Br} \longrightarrow \left[H_3\overset{+}{N}\cdots CH_2\cdots C_2H_5\right]Br^- \xrightarrow{NH_3} C_3H_7NH_2 + NH_4Br$$

бромид пропиламмония — пропиламин

Для получения свободного амина необходимо взять избыток аммиака для связывания HBr.

1.4.1.3. В з а и м о д е й с т в и е с с о л я м и ц и а н о в о д о р о д н о й к и с л о т ы

В результате реакции образуются нитрилы —соединения, содержащие цианогруппу (или нитрильную группу)—C≡N.

Атакующей группой (нуклеофилом) является цианид - ион CN^-. Реакция имеет важное значение в органическом синтезе, так как позволяет удлинить углеродную цепь на один атом углерода.

$CH_3—CH_2—Br + KCN \rightarrow CH_3—CH_2—CN + KBr$

цианид калия — пропионитрил

Нитрилы легко гидролизуются с образованием карбоновых кислот (R-COOH).

$CH_3—CH_2—C \equiv N + 2\ H_2O \rightarrow CH_3—CH_2—COOH + NH_3$

1.4.2. Реакции отщепления (элиминирования) в галогеналканах

При действии на галогеналканы спиртовым раствором КОН происходит отщепление молекулы НГ (дегидрогалогенирование) и образование алкена:

$$R—\underset{H}{CH}—\underset{Г}{CH}—R` + KOH \xrightarrow{C_2H_5OH} R—CH = CH – R` + KГ + H_2O$$

Реакции нуклеофильного замещения галогена на OH^- (S_N) и элиминирования (Е) являются конкурентными. Требуется тщательный подбор условий, чтобы провести реакцию в нужном направлении.

В случае гидролиза (S_N) ион OH- атакует α- углеродный атом. Но на β- углеродном атоме также имеется частично положительный заряд, хотя он и меньше, чем на α-атоме углерода:

$$R—\overset{\beta}{\underset{\delta_2+}{CH}}—\overset{\alpha}{\underset{\delta_1+}{CH_2}} \rightarrow Г \qquad \delta_1+ > \delta_2+$$

Поэтому возможна атака OH^- -ионом атома водорода при β-углероде. При этом происходит отрыв протона и отщепление галогена:

$$R—\overset{\beta}{\underset{|\atop H}{CH}}—\overset{\alpha}{CH_2} \rightarrow Г + OH^- \longrightarrow R—CH{=}CH_2 + H_2O + Г^-$$

Таким образом, взаимодействие галогеналканов с щелочью идет в двух направлениях:

$$R—\overset{\beta}{\underset{|\atop H}{CH}}—\overset{\alpha}{CH_2}—Г + OH^- \begin{cases} 1 \xrightarrow{S_N} R—CH_2—CH_2—OH + Г^- \\ 2 \xrightarrow{E} R—CH{=}CH_2 + H_2O + Г^- \end{cases}$$

Различие механизмов (S_N и E) связано с реагентом: в реакциях S_N в качестве реагента используется водный раствор щелочи:

$$KOH \underset{\text{в воде}}{\overset{\text{Диссоциация}}{\rightleftarrows}} K^+ + OH^- ; \quad :\ddot{O}H^- \text{ - нуклеофил,}$$

в реакциях E используется спиртовый раствор щелочи:

$$C_2H_5OH + KOH \rightleftharpoons C_2H_5\ddot{O}:^- \ K^+$$

$C_2H_5\ddot{O}:^-$ — основание

И частица $:\ddot{O}H^-$, и частица $C_2H_5\ddot{O}:^-$ являются нуклеофилами, если они отдают свои неподеленные пары электронов любому электронодефицитному атому, кроме водорода. Если частица отдает электроны протону, она называется основанием.

$C_2H_5\ddot{O}:^-$ – более сильное основание, чем OH^- из-за +I-эффекта этильной группы. Поэтому $C_2H_5O^-$ снимает протон в молекуле алкилгалогенида, в то время как OH^- атакует частично положительно заряженный атом углерода, связанный с галогеном, т.е. $C_2H_5O^-$ выступает в роли основания, а OH^- — в роли нуклеофила. Элиминирование, как и нуклеофильное замещение может быть моно- и бимолекулярным (E1 и E2 соответственно).

Механизм E2

$$\underset{\text{основание}}{C_2H_5\ddot{O}:^-} + \underset{\text{субстрат}}{H{\rightarrow}\overset{\delta_1+}{C}H_2{\rightarrow}\overset{\delta_2+}{C}H_2{\rightarrow}Г} \xrightarrow{\text{медленно}} \underset{\text{ПС}}{\left[C_2H_5O\cdots H\cdots CH_2{-}CH_2\cdots Г\right]^-} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{\text{быстро}} C_2H_5OH + \underset{\text{алкен}}{H_2C{=}CH_2} + \underset{\text{уходящая группа}}{Г^-}$$

Как и в S_N2, реакция по E2 идет через переходное состояние (ПС).

Механизм E1

$$\underset{\text{субстрат}}{CH_3{-}C(CH_3)_2{-}Г} \overset{\text{медленно}}{\rightleftharpoons} \underset{\text{карбкатион}}{CH_3{-}\overset{+}{C}(CH_3)_2} + \underset{\text{уходящая группа}}{Г^-}$$

$$C_2H_5\ddot{O}:^- + H{-}CH_2{-}\overset{+}{C}(CH_3)_2 \xrightarrow{\text{быстро}} C_2H_5OH + \underset{\text{алкен}}{CH_2{=}C(CH_3)_2}$$

Принцип определения механизма отщепления (Е1 или Е2) тот же, что и S_N : если карбкатион устойчив, реакция вероятнее всего, пойдет по Е1, если карбкатион неустойчив, а образование ПС пространственно не затруднено, то реакция, скорее всего, пойдет по Е2. Реакции нуклеофильного замещения и элиминирования являются конкурирующими, выход продукта реакции замещения или отщепления будет определяться силой основания. Если основание сильное, то больше будет выход продукта реакции элиминирования, если слабое – замещения. Причем SN1 конкурирует с Е1; S_N2— с Е2.

$$(CH_3)_3C{-}Cl \xrightarrow[\text{медленно}]{H_2O} (CH_3)_3C{-}OH \quad (S_N1)$$

$$(CH_3)_3C{-}Cl \xrightarrow[\text{быстро}]{\text{KOH (водн)}} (CH_3)_3C{-}OH + CH_2{=}C(CH_3)_2 \quad (S_N1 \text{ и } E1)$$

$$(CH_3)_3C{-}Cl \xrightarrow[\text{очень быстро}]{\text{KOH (спиртов)}} CH_2{=}C(CH_3)_2 \quad (E1)$$

При дегидрогалогенировании первичных галогеналканов образуются алкены, у которых двойная связь расположена в начале цепи:

$$CH_3{—}CH_2{—}CH_2{—}Cl + KOH \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_3{—}CH{=}CH_2 + KCl + H_2O$$

При дегидрогалогенировании вторичных и третичных галогеналканов возможно отщепление атомов водорода от нескольких атомов углерода, а следовательно, возможно образование нескольких соединений:

$$\overset{\delta+}{CH_3} \rightarrow \underset{\downarrow\, Cl}{CH} \leftarrow \overset{\delta+}{CH_2} - CH_3 + KOH \xrightarrow[-KCl,\ -H_2O]{C_2H_5OH} \begin{cases} 1:\ CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \\ 2:\ CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 \end{cases}$$

Реально происходит отщепление водорода от наименее гидрогенизированного атома углерода (правило Зайцева, 1875), т.е. реакция преимущественно протекает по второму пути.

Правило Зайцева можно объяснить следующими соображениями. Термодинамически более устойчивыми являются те алкены, у которых непредельные атомы углерода связаны с алкилами, а не с атомами

водорода (двойная связь находится в середине цепи). Это объясняется тем, что у таких алкенов имеет место эффект σ,π -сопряжения. σ-связи метильных групп сопряжены с π-связью, а это влечет за собой понижение энергии молекулы в целом.

При реакции образуются более термодинамически устойчивые соединения, т.е. алкены с двойной связью в середине цепи.

1.4.3. Реакции ароматических галогенопроизводных

Реакции ароматических галогенопроизводных можно разделить на две группы:

1. реакции замещения галогена;
2. реакции замещения в бензольном ядре.

1.4.3.1. Реакции замещения галогена

Типичные для галогеналканов реакции у галогенаренов не идут или протекают с большим трудом. Это связано с тем, что неподеленная пара электронов галогена притягивается к бензольному кольцу и образует с ним единую сопряженную систему, т.е. имеет место +M -эффект (см. разд. “Ароматические углеводороды”):

Г

δ− δ−

δ−

Нарушение сопряженной системы невыгодно, поэтому атом галогена с большим трудом покидает молекулу.

Гидролиз галогенаренов протекает в жестких условиях: при нагревании с водным раствором NaOH при $t > 300^0$C и давлении P=150 атм.

Cl OH

хлорбензол + NaOH $\xrightarrow{150 \text{ атм}, 300^0C}$ фенол + NaCl

Механизм этой реакции — нуклеофильное замещение S_N1.

1.4.3.2. Реакции замещения в бензольном ядре

Галогенарены вступают в те же реакции, что и бензол, т.е. для них характерны реакции замещения атомов водорода в бензольном кольце. Наличие атома галогена накладывает особый отпечаток на эти реакции. В молекуле хлорбензола имеют место +M и –I эффекты:

:Cl: +M -I δ– δ– δ–

$|-I| > |+M|$

Поскольку отрицательный индуктивный эффект преобладает, бензольное кольцо дезактивируется. Скорость реакции замещения ниже, чем у бензола. Наличие +M эффекта приводит к некоторому увеличению π-электронной плотности в орто- и пара - положениях, т.е. атом галогена является ориентантом первого рода.

Галогенирование протекает в присутствии катализатора — галогенида железа или алюминия: образуется смесь орто- и пара- изомеров:

$$C_6H_5Br + Cl_2 \xrightarrow[\Delta,\ -HCl]{AlCl_3} \text{1-бром-2-хлорбензол} + \text{1-бром-4-хлорбензол}$$

1-бром-2-хлорбензол 1-бром-4-хлорбензол

Нитрование протекает под действием нитрующей смеси HNO_3(к) + H_2SO_4(к):

$$C_6H_5Cl + HNO_3 \xrightarrow[\Delta,\ -H_2O]{H_2SO_4} \text{1-нитро-2-хлорбензол} + \text{1-нитро-4-хлорбензол}$$

1-нитро-2-хлорбензол 1-нитро-4-хлорбензол

Сульфирование протекает при воздействии на галогенарены дымящей серной кислоты:

$$C_6H_5Br + H_2SO_4 \xrightarrow[\Delta,\ -H_2O]{} \text{2-бромбензолсульфокислота} + \text{4-бромбензолсульфокислота}$$

2-бромбензол-сульфокислота 4-бромбензол-сульфокислота

1.4.4. Реакции с металлами (металлирование)

Галогеналканы и галогенарены в эфирном растворе образуют с магнием реактив Гриньяра:

$$R\text{-}Г + Mg \xrightarrow[\text{эфир}]{\text{диэтиловый}} R\text{-}MgГ$$

Сходным образом протекает реакция с литием, за счет обмена галогена на металл образуются литийорганические соединения:

$$R\text{-}Г + 2Li \rightarrow R\text{-}Li + LiГ$$

1.5. Методы получения галогенопроизводных

1.5.1. Получение из углеводородов

1.5.1.1 Взаимодействие галогенов (Cl_2, Br_2) с алканами на свету

$$CH_3\text{—}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\text{—}CH_2\text{—}CH_3 + Br_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3\text{—}\overset{\overset{Br}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}\text{—}CH_2\text{—}CH_3 + HBr$$

Реакции протекают по механизму радикального замещения (S_R). Атом брома преимущественно становится к более замещенному атому углерода (см. с. 30). Частично будут образовываться продукты бромирования по первичному и вторичному атому углерода, а также ди- и полигалогенопроизводные.

1.5.1.2. Взаимодействие галогенов с циклоалканами

Пяти- и шестичленные алициклы реагируют с хлором и бромом на свету по механизму радикального замещения S_R

$$C_6H_{12} + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{h\nu} C_6H_{11}Cl$$

хлорциклогексан

Малые циклы присоединяют бром по механизму электрофильного присоединения:

$$C_3H_6 + Br_2 \xrightarrow{A_E} \underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}\text{—}CH_2\text{—}\underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}$$

1.5.1.3. Взаимодействие галогенов с алкенами и алкинами

Взаимодействие протекает по механизму электрофильного присоединения A_E (см. с. 47 и с. 68).

С помощью этих реакций можно получить ди- и тетрагалогенопроизводные:

$$CH_3—CH = CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_3—CHBr—CH_2Br$$

1,2-дибромпропан

$$CH \equiv CH + 2Br_2 \rightarrow CHBr_2—CHBr_2$$

1,1,2,2-тетрабромэтан

1.5.1.4. Взаимодействие галогенов с аренами

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow[\Delta]{AlCl_3} C_6H_5Cl + HCl$$

$$C_6H_5CH_2—CH_3 + Br_2 \xrightarrow[- HBr]{h\nu} C_6H_5CHBr—CH_3$$

1-бром-1-фенилэтан

$$C_6H_5CH_2—CH_3 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} o\text{-}BrC_6H_4C_2H_5 + p\text{-}BrC_6H_4C_2H_5$$

1-бром-2-этилбензол 1-бром-4-этилбензол

1.5.1.5. Взаимодействие галогеноводородов с алкенами, алкинами и циклоалканами

Реакции протекают по механизму электрофильного присоединения (A_E) в соответствии с правилом Марковникова (см. с. 47).

$$CH_3—C \equiv CH + HCl \rightarrow CH_3—C(Cl) = CH_2$$

2-хлорпропен

$$CH_3—C(Cl) = CH_2 + HCl \rightarrow CH_3—CCl_2—CH_3$$

2,2-дихлорпропан

1.5.2. Получение из спиртов

1.5.2.1 Взаимодействие с галогеноводородами

$C_2H_5OH + HBr \rightarrow C_2H_5Br + H_2O$

бромэтан

1.5.2.2. Взаимодействие с галогенидами фосфора

$3CH_3—CH_2—OH + PI_3 \rightarrow 3CH_3—CH_2—I + H_3PO_3$

иодэтан

$CH_3OH + PCl_5 \rightarrow CH_3Cl + HCl + POCl_3$

1.5.2.3. Взаимодействие с тионилхлоридом

$CH_3—CH_2—CH_2—OH + SOCl_2 \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—Cl + HCl + SO_2$

1.5.3. Получение из альдегидов и кетонов

При взаимодействии альдегидов или кетонов с галогенидами фосфора происходит замещение атома кислорода в альдегиде или кетоне на два атома галогена. В результате образуется дигалогенопроизводное, у которого оба атома галогена находятся при одном и том же атоме углерода.

$$CH_3—CH{=}O + PCl_5 \rightarrow CH_3—CHCl_2 + POCl_3$$

```
        O                  Cl
       //                  |
CH3—C   +  PCl5 → CH3—C—H + POCl3
       \                   |
        H                  Cl
```

1,1-дихлорэтан

```
                          Br
                          |
CH3—C—CH3 + PBr5  →  CH3—C—CH3 + POBr3
    ||                    |
    O                     Br
```

2,2-дибромпропан

1.6. Особенности фторпроизводных

Фторпроизводные невозможно получить простым взаимодействием фтора с углеводородами. Фтор является очень сильным окислителем и его взаимодействие с углеводородами приводит к полной деструкции молекулы:

$C_nH_{2n+2} + (3n+1)F_2 \rightarrow nCF_4 + (2n+2)HF$

Если фтора недостаток, то углерод выделяется в виде сажи. При сильном разбавлении фтора инертными газами или азотом все же удается осуществить замещение. Но лучшим способом получения фторпроизводных является взаимодействие с фторидами кобальта или марганца:

$$C_nH_{2n+2} + 2CoF_3 \rightarrow C_nH_{2n+1}F + 2\ CoF_2 + HF$$

Перфторалканы C_nF_{2n+2} обладают поразительной химической инертностью и не вступают ни в какие реакции обмена с самыми агрессивными реагентами даже в жестких условиях. Перфторполиэтилен, или тефлон (—CF_2—CF_2—$)_n$, химически более стойкий материал, чем платина; он не изменяется при нагревании до высокой температуры с любой крепкой кислотой, щелочью или окислителем. Температуры кипения перфторалканов, несмотря на огромное возрастание молекулярного веса сравнительно с алканами (примерно вчетверо), близки к температурам кипения алканов. Это указывает на очень слабые силы Ван-дер-Ваальса, проявляемые атомом фтора в органических соединениях, что обусловлено его малой поляризуемостью. Другими словами, атом фтора, в отличие от атома иода, прочно удерживает свою электронную свиту. Этим объясняется и несмачиваемость изделий из полимерных перфторуглеводородов никакими жидкостями и вообще плохая их адгезия. Благодаря этим свойствам тефлон применяется для изготовления антипригарных покрытий и подшипников.

1.7. Отдельные представители галогенопроизводных. Применение

Хлорэтан C_2H_5Cl — газ, сжижающийся при 12^0С. Хорошо растворим в спирте, эфире. Огнеопасен. При попадании на кожу жидкий хлорэтан быстро испаряется, вызывая резкое охлаждение и понижение чувствительности. Используется для местной анестезии.

Фторотан CF_3—$CHBrCl$ — 2-бром-1,1,1-трифтор-2-хлорэтан — бесцветная жидкость, Т. кип. = 51^0С, не горюч, обладает выраженными наркотическими свойствами. Легко всасывается и быстро выделяется легкими. Используется для ингаляционного наркоза.

Четыреххлористый углерод CCl_4 (тетрахлорметан) — бесцветная жидкость, тяжелее воды, не горюч. При соприкосновении с огнем легко испаряется. При этом его тяжелые пары стелются над поверхностью пламени и ограничивают доступ кислорода. На этом основано его использование в огнетушителях. CCl_4 хорошо растворяет и экстрагирует жиры и масла.

Фреон-12 CF_2Cl_2 —дифтордихлорметан — летучий газ, Т. кип. = 30^0С. Не горюч, не ядовит. Не вызывает коррозии металлов, почти не имеет запаха, термоустойчив до 550^0С. Применяется как хладагент в холодильных установках. Используется также в аэрозольных упаковках. Обнаружено, что попадание фреона в атмосферу вызывает разрушение озонового слоя (озоновые дыры). Озоновый слой поглощает жесткое ультрафиолетовое излучение, поэтому его разрушение является

экологической проблемой. В последние годы идут активные поиски заменителя фреона в холодильных установках и аэрозольных упаковках.

Фреон получают из четыреххлористого углерода:

$$CCl_4 + 2\ HF \xrightarrow{SbCl_5} CF_2Cl_2 + 2\ HCl$$

Хлороформ $CHCl_3$ — трихлорметан — бесцветная тяжелая жидкость со сладковатым удушливым запахом. Не горюч, на свету медленно разлагается с образованием ядовитого газа фосгена.

$$CHCl_3 \xrightarrow{[O]} COCl_2 + HCl$$

$$COCl_2 \xrightarrow{[O]} CO_2 + Cl_2$$

Хлороформ — активное наркотическое вещество. Впервые был применен для наркоза в 1848 г. знаменитым хирургом Пироговым. Сейчас его используют ограниченно из-за довольно сильной токсичности. Медицинский хлороформ хранят в склянках из темного стекла (предохранение от действия света), наполненных доверху и плотно закрытых (предохранение от действия воздуха).

Йодоформ CHI_3 — трииодметан — твердое вещество желтоватого цвета с резким запахом. Практически не растворим в воде, плохо растворим в спирте, растворим в эфире и хлороформе. Применяется наружно как антисептическое средство в виде мазей и присыпок. Недостаток —очень навязчивый запах.

Галогенопроизводные состава $СНГ_3$ называют галоформами. Для них существует общий способ получения — галоформная реакция. Это взаимодействие этилового спирта с галогеном в щелочной среде.

$$CH_3—CH_2—OH + 4Г_2 + 6\ KOH \rightarrow CHГ_3 + HCOOK + 5\ H_2O + 5\ KГ$$

Реакция протекает в несколько стадий:

1) Взаимодействие галогена со щелочью:

$$Г_2 + 2KOH \rightarrow KOГ + KГ + H_2O\ ;\ KOГ + H_2O \rightarrow KOH + HOГ$$

2) Окисление спирта гипогалогенитом до альдегида:

```
                                   O
                                  //
CH3—CH2—OH + KOГ → CH3—C  +  H2O  +  KГ
                                  \
                                   H
```

3) Замещение атомов водорода метильной группы на галоген:

```
        O                O
       //               //
```

$$CH_3—C(H) + 3HOГ \rightarrow CГ_3—C(H) + 3H_2O$$

4) Образование галоформа:

$$CГ_3—C(=O)H + KOH \rightarrow CHГ_3 + H—C(=O)OK$$

ДДТ (ди(п-хлорфенил)трихлорметилметан)

$$Cl—C_6H_4—CH(CCl_3)—C_6H_4—Cl$$

Твердое порошкообразное вещество, долгое время применялся в качестве сильного инсектицида. Был впервые синтезирован в 1874г. студентом –химиком Гайдлером. Но его свойства остались неизученными, и ДДТ не нашел применения. Синтез ДДТ повторил в 30-х годах нашего века Мюллер. Он исследовал его свойства и обнаружил, что ДДТ — сильный инсектицид. За открытие ДДТ Мюллеру была присуждена Нобелевская премия. ДДТ чрезвычайно широко применялся в качестве ядохимиката долгие десятилетия. Впоследствие у него обнаружены существенные недостатки. Во-первых, насекомые быстро становятся невосприимчивы к ДДТ. Во-вторых, ДДТ очень устойчив и не разлагается, он накапливается в почве, попадает в организмы животных и птиц.

ДДТ не растворяется в воде, но прекрасно растворим в жире, что позволяет ему накапливаться в организме животных и птиц. Ученые обнаружили ДДТ даже в тушках пингвинов Антарктики, где он никогда не распылялся. В настоящее время ДДТ не используется.

2. С П И Р Т Ы

СПИРТЫ - это производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильные группы (ОН).

2.1. Номенклатура, классификация, изомерия

По номенклатуре IUPAC названия спиртов образуют от соответствующих углеводородов с добавлением суффикса - *ол*. В начале цифрой указывают положение группы -ОН:

$CH_3—CH_2—CH_2OH$ 1-пропанол;

$CH_3—CH_2—OH$ этанол;

```
CH3—CH—CH2—CH3  2-бутанол
      \
       OH
```

```
              CH3
 1     2    3|     4     5
CH3—CH—CH—CH2—CH3  3-метил-2-пентанол
      |
      OH
```

Если в молекуле спирта содержится несколько групп -ОН, то вместо суффикса -*ол* добавляют -*диол* (2 группы ОН), -*триол* (3 группы ОН) и т.д.:

```
 CH2—CH2          CH2—CH—CH2          CH2—CH2—CH2
 |    |           |    |    |         |         |
 OH   OH          OH   OH   OH        OH        OH
1,2-этандиол     1,2,3-пропантриол    1,3-пропандиол
```

Применяется для названия спиртов и радикальная номенклатура. Называют радикал, с которым связана группа -ОН, добавляют окончание -*овый* и слово "спирт": CH_3OH метиловый спирт;

$CH_3—CH_2—CH_2—OH$ пропиловый спирт;

```
CH3—CH—CH3   изопропиловый спирт.
     |
     OH
```

Спирты классифицируют следующим образом. По количеству гидроксильных групп их делят на одноатомные, двухатомные, трехатомные и т.д. Спирты, содержащие несколько групп –ОН, называют многоатомными. Двухатомные спирты называют гликолями.

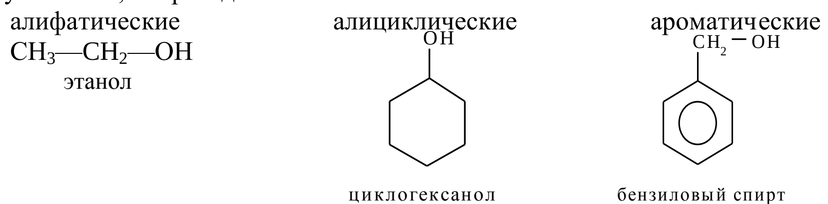
Пример двухатомного спирта — этиленгликоль, или 1,2-этандиол:

```
CH2—CH2
|    |
OH   OH
```

Наиболее практически значимый трехатомный спирт – глицерин, или 1,2,3-пропантриол:

$$\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

В зависимости от характера углеводородного радикала, соединенного с группой OH, спирты делят на:



У ароматических спиртов OH - группа непосредственно не связана с бензольным ядром.

По числу атомов углерода, с которыми соединен атом углерода при гидроксильной группе, спирты делят на:

первичные	вторичные	третичные
$CH_3—CH_2—CH_2—OH$	$CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_3$	$CH_3—\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}—CH_3$
1-пропанол	2-бутанол	2-метил-2-пропанол

Для спиртов характерна структурная изомерия:

углеродного скелета	положения гидроксильной группы
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—OH$ 1-бутанол	$CH_3—CH_2—CH_2—OH$ 1-пропанол
$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—OH$ 2-метил-1-пропанол	$CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_3$ 2-пропанол

(в обоих случаях — изомеры)

2.2. Физические свойства

Первые члены гомологического ряда спиртов — жидкости, высшие спирты — твердые вещества. Разность температур кипения между первыми членами гомологического ряда составляет 20^0С. Спирты обладают аномально высокими температурами кипения по сравнению с алканами, галогеналканами, тиолами, аминами.

Так, Т. кип. $C_2H_5OH = 78^0C$; Т. кип. $C_2H_5Cl = 13^0C$

Т. кип. $C_2H_5NH_2 = 17^0C$; Т. кип. $C_2H_6 = –88^0C$

Высокая Т. кип. спиртов указывает на сильное межмолекулярное взаимодействие. Молекулы спиртов ассоциированы за счет водородной связи:

```
H - O ... H - O ... H - O
    |         |         |
    R         R         R
```

Прочность водородных связей невелика, но для их разрыва при переходе из жидкого состояния в газообразное требуется определенная энергия. Этим и объясняется высокая температура кипения спиртов.

У разветвленных спиртов температура кипения ниже, так как слабее межмолекулярное взаимодействие, например, Т. кип. бутанола-1 = $117{,}7^0$С; а у его изомера 2-метил-2-пропанола Т. кип.= 83^0С.

Для вторичных и третичных спиртов способность к ассоциации уменьшается, так как образованию водородных связей препятствует разветвление углеводородного радикала.

Метанол, этанол и пропанол смешиваются с водой во всех соотношениях. С ростом молекулярной массы спирта растворимость в воде резко падает. Высшие спирты практически не растворимы в воде. Хорошая растворимость низших спиртов в воде связана с образованием водородных связей между молекулами спирта и воды:

```
R - O ... H - O ... H - O
    |         |         |
    H         H         R
```

Молекула спирта состоит из гидрофильной части – группы ОН и гидрофобной части – углеводородного радикала.

С ростом молекулярной массы увеличивается длина углеводородного радикала, т.е. возрастает гидрофобность молекулы, уменьшается растворимость спирта в воде.

Низшие спирты имеют характерный резкий запах. Высшие спирты не имеют запаха. Третичные спирты имеют характерный запах плесени.

Низшие гликоли – вязкие жидкости, не имеющие запаха, хорошо растворимы в воде и этаноле, имеют сладкий вкус. С введением в молекулу

второй гидроксильной группы происходит увеличение относительной плотности и температуры кипения спирта.

Т. кип. CH_3—CH_2OH = 78^0C; Т. кип. CH_2—CH_2 = 197^0C (| OH | OH)

d_4^{20} (C_2H_5OH) = 0,79 г/см^3 d_4^{20} (CH_2OHCH_2OH) = 1,12 г/см^3

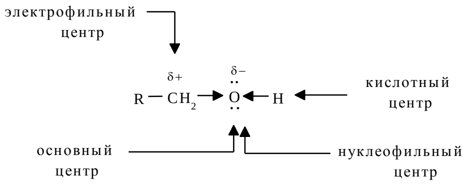
2.3. Характеристика связей С–О и О–Н в спиртах

Рассмотрим распределение электронной плотности в молекуле спирта:

$$R-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}{}^{\delta_1+}\rightarrow \ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{}^{\delta-}\leftarrow H^{\delta_2+}$$

Полярность связи О—Н определяет ее способность к гетеролитическому разрыву. Атом кислорода оттягивает электронную плотность водорода, поэтому водород в виде иона может покидать молекулу, т.е. спирты могут выступать в роли кислот. В то же время, наличие двух неподеленных пар электронов у атома кислорода определяет возможность для спирта выступать в роли основания.

Связь С–О вследствие ее полярности также способна к гетеролитическому разрыву. Атом углерода с частично положительным зарядом является электрофильным центром и может подвергаться атаке нуклеофильными агентами. Поэтому для спиртов возможны реакции нуклеофильного замещения:



Таким образом, спирты могут проявлять кислотно-основные свойства и вступать в реакции нуклеофильного замещения.

2.4. Химические свойства

2.4.1. Кислотно - основные свойства

Спирты – амфотерные соединения, т.е. могут проявлять как свойства кислот, так и оснований. Однако и те и другие свойства выражены у спиртов незначительно, т.е. спирты — слабые кислоты и основания (см. табл. 2 и 3 на с. 11–12).

Как кислоты спирты реагируют с металлическим натрием и другими щелочными металлами с выделением водорода и образованием алкоксидов (алкоголятов):

$$2C_2H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_2H_5ONa + H_2\uparrow$$

этоксид натрия
(этилат натрия)

С увеличением углеводородного радикала кислотные свойства уменьшаются, высшие спирты образуют алкоксиды лишь при нагревании. В присутствии следов влаги алкоксиды гидролизуются до исходных спиртов. Это доказывает, что спирты слабее как кислоты, чем вода:

$$CH_3ONa + H_2O \rightarrow CH_3OH + NaOH$$

В обычных условиях спирты не способны образовывать алкоксиды при взаимодействии со щелочами.

Основные свойства спиртов проявляются в том, что при действии на них сильных кислот образуется неустойчивый алкилоксониевый ион:

$$CH_3CH_2OH + HCl \longrightarrow \left[CH_3-CH_2-\overset{+}{O}(H)_2:\right] Cl^-$$

хлорид этилоксония

Образование алкилоксониевого иона является промежуточной стадией в реакциях нуклеофильного замещения.

2.4.2. Реакции замещения

Механизм реакции нуклеофильного замещения в общем виде рассмотрен на с. 144.

2.4.2.1. В з а и м о д е й с т в и е с г а л о г е н о в о д о р о д а м и

$$CH_3—CH_2—OH + HI \rightarrow CH_3—CH_2—I + H_2O$$

Важную роль в этой реакции играют ионы водорода. С галогенидами металлов реакция не протекает.

1-я стадия : образование алкилоксониевого иона

$$CH_3—CH_2—OH + H^+ \rightarrow CH_3—\overset{\delta+}{CH_2}\rightarrow \overset{+}{O}H_2$$

Положительно заряженный кислород сильнее оттягивает электронную плотность от α-углеродного атома, чем в молекуле спирта. Таким образом в 1-й стадии происходит активация электрофильного центра (увеличение частично положительного заряда на α-углеродном атоме).

2-я стадия: нуклеофильное замещение S_N

Галогенид - ион атакует α-углеродный атом (электрофильный центр) и присоединяется к нему, а группа OH превращается в устойчивую уходящую группу — молекулу воды:

$$CH_3—\overset{\delta+}{CH_2}\rightarrow \overset{+}{O}H_2 + :\ddot{Г}:^- \longrightarrow CH_3—CH_2—Г + H_2O$$

Суммарная запись реакции:

$$CH_3—CH_2—OH + HГ \rightarrow CH_3—CH_2—Г + H_2O$$

Легче всего реакция протекает с HI, с HBr требуется нагревание, а с HCl — еще и катализатор – $ZnCl_2$.

2.4.2.2. Взаимодействие с галогенидами фосфора и тионилхлоридом

Продуктом этих реакций, как и реакции взаимодействия с галогеноводородом, является галогенопроизводное:

$$CH_3—CH_2—CH_2—OH + PCl_5 \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—Cl + POCl_3 + HCl$$

$$3CH_3—CH_2—CH_2OH + PBr_3 \rightarrow 3CH_3—CH_2—CH_2Br + H_3PO_3$$

$$CH_3—\underset{OH}{CH}—CH_3 + SOCl_2 \rightarrow CH_3—\underset{Cl}{CH}—CH_3 + SO_2 + HCl$$

2.4.2.3. Взаимодействие с галогеналканами с образованием простых эфиров

В этой реакции участвуют не сами спирты, а алкоксиды (см. подробнее на с. 148).

$$CH_3—\overset{-}{O}\overset{+}{Na} + CH_3—CH_2—\overset{\delta+}{CH_2}\rightarrow Cl \longrightarrow CH_3—O—CH_2—CH_2—CH_3 + NaCl$$

метилпропиловый эфир

2.4.2.4. Взаимодействие с минеральными и органическими кислотами с образованием сложных эфиров

$$CH_3-CH_2-\ddot{O}H + (HO)_2S^{\delta+}O_2 \rightleftharpoons CH_3-CH_2-O-SO_3H + H_2O$$

$$CH_3-CH_2-\ddot{O}H + CH_3-\overset{\delta+}{C}(=O)OH \rightleftharpoons CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH_3 + H_2O$$

этилацетат

Механизм этой реакции будет рассмотрен в разд. "Карбоновые кислоты"

2.4.2.5. Межмолекулярная дегидратация спирта

При нагревании спирта в присутствии каталитических количеств серной кислоты происходит отщепление одной молекулы воды от двух молекул спирта:

$$2\ C_2H_5OH \xrightarrow{T=140^0C,\ H_2SO_4} C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$$

диэтиловый эфир

В результате образуется простой эфир (R–O–R)

Механизм реакции:

1. Кислотно-основное взаимодействие:

$$CH_3CH_2\ddot{O}H + H^+ \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{+}{O}H_2:$$

этилоксоний ион

2. Нуклеофильное замещение:

$$CH_3CH_2\ddot{O}H + CH_3{-}\overset{\delta+}{C}H_2{-}\overset{+}{O}(H)_2 \longrightarrow C_2H_5{-}\overset{+}{O}(H){-}C_2H_5 + H_2O \longrightarrow C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 + H_3O^+$$

диэтиловый эфир

2.4.3. Реакции элиминирования

Реакция межмолекулярной дегидратации спирта имеет конкурентную реакцию – элиминирование:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4, 160^0C} CH_2 = CH_2 + H_2O$$

Механизм реакции:

1. Активация субстрата:

$$CH_3CH_2OH + H^+ \rightarrow CH_3CH_2{-}\overset{+}{O}H_2$$

2. Отрыв уходящей группы:

$$CH_3{-}CH_2{-}\overset{+}{O}H_2 \rightarrow CH_3{-}\overset{+}{C}H_2 + H_2O$$

3. Депротонирование:

$$CH_3\overset{+}{C}H_2 \rightarrow CH_2 = CH_2 + H^+$$

Меняя условия протекания (температура, количество H_2SO_4), можно направить реакцию по одному из двух путей:

$$C_2H_5OH \xrightarrow[\text{избыток}]{1:\ H_2SO_4\ 160^0C} C_2H_4 + H_2O$$

$$C_2H_5OH \xrightarrow[140^0C]{2:\ H_2SO_4} C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$$

Реакции элиминирования вторичных и третичных спиртов протекают по правилу Зайцева, т.е. атом водорода отщепляется от менее гидрогенизированного атома углерода:

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{H^+} CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_3 + H_2O$$

Причина отщепления водорода от менее гидрогенизированного атома углерода та же, что и при элиминировании галогенопроизводных (см. с. 150).

2.4.4. Реакции окисления

Спирты легко окисляются при нагревании с раствором перманганата калия, или с хромовой смесью, или с оксидом меди.

Окислению подвергается уже окисленный атом углерода, т.е. α-углеродный атом. В качестве промежуточного продукта образуются двухатомные спирты, у которых обе группы OH находятся при одном и том же атоме углерода. Такие соединения неустойчивы и легко отщепляют воду.

Первичные спирты окисляются до альдегидов, которые могут окисляться до кислот; вторичные переходят в кетоны. Третичные спирты устойчивы к окислению. При действии на них сильных окислителей в жестких условиях может происходить расщепление углеродного скелета с образованием карбоновых кислот и кетонов:

$$\underset{\text{этанол}}{CH_3CH_2OH} \xrightarrow{[O]} \left[CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-OH \right] \xrightarrow[-H_2O]{} \underset{\text{уксусный альдегид}}{CH_3-C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{уксусная кислота}}{CH_3-C\overset{O}{\underset{OH}{\lessgtr}}}$$

$$\underset{\text{2-пропанол}}{CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3} \xrightarrow[-H_2O]{[O]} \underset{\text{ацетон}}{CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3}$$

В промышленности спирты превращают в альдегиды и кетоны с помощью реакции дегидрирования в присутствии меди при температуре 300^0C .

Cu

$$CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_3 \rightarrow CH_3—\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}—CH_3 + H_2$$

2.5. Методы получения спиртов

2.5.1. Из алкенов

Спирты можно получить гидратацией алкенов в присутствии катализатора – концентрированной серной кислоты или оксида алюминия.

$$CH_3—CH = CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_3$$

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \xrightarrow[\Delta,p]{Al_2O_3} CH_3—CH_2OH$$

2.5.2. Из галогенопроизводных

При взаимодействии галогеналканов с водным раствором щелочи образуются спирты. Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения (S_N):

$$C_2H_5Br + NaOH \xrightarrow{H_2O} C_2H_5OH + NaBr$$

2.5.3. Реакция Гриньяра

Этот способ широко используется в лабораторной практике. При добавлении альдегида к эфирному раствору R-MgГ (реактиву Гриньяра) выделяется осадок продукта присоединения:

$$R—\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}—H + \underset{\displaystyle MgI}{\underset{|}{R`}} \longrightarrow R—\underset{\displaystyle OMgI}{\underset{|}{CH}}—R`$$

При разложении продукта присоединения водным раствором кислоты получается спирт:

$$R—\underset{\displaystyle OMgI}{\underset{|}{CH}}—R` + HOH \xrightarrow{H^+} R—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—R` + MgOHI$$

Аналогично протекает реакция с кетонами:

$$R—\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}—R` + \underset{\displaystyle MgI}{\underset{|}{R``}} \longrightarrow R—\overset{\displaystyle R``}{\overset{|}{\underset{\displaystyle OMgI}{\underset{|}{C}}}}—R`$$

R``
|

R``
|

Используя реактив Гриньяра, можно получить первичные спирты (из формальдегида), вторичные спирты (из других альдегидов), третичные спирты (из кетонов), причем спирты будут содержать большее количество атомов углерода по сравнению с исходным альдегидом или кетоном.

2.5.4. Восстановление альдегидов и кетонов

При гидрировании альдегидов и кетонов в присутствии катализатора образуются спирты:

$$CH_3\text{—}C(=O)H + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3CH_2OH$$

$$CH_3\text{—}C(=O)\text{—}CH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3\text{—}CH(OH)\text{—}CH_3$$

2.6. Многоатомные спирты

2.6.1. Химические свойства

Для многоатомных спиртов характерны те же свойства, что и для одноатомных, однако в их поведении есть особенности, обусловленные наличием нескольких гидроксигрупп. Кислотность многоатомных спиртов выше, чем одноатомных, что объясняется наличием дополнительных OH - групп, обладающих –I-эффектом. Рассмотрим некоторые специфические реакции многоатомных спиртов.

2.6.1.1. Взаимодействие со свежеприготовленным гидроксидом меди

Это качественная реакция на многоатомные спирты. В результате ее образуется раствор ярко - синего цвета – гликолят (или глицерат) меди:

$$\begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ \backslash \\ Cu-OH \end{matrix} \quad \begin{matrix} HO-CH_2 \\ | \\ HO-CH \\ | \\ HO-CH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-O \searrow \quad \overset{H}{\overset{|}{:O}}-CH_2 \\ | \qquad\quad Cu \qquad\quad | \\ CH-\ddot{O}H \nearrow \quad O-CH \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CH_2-OH \qquad HO-CH_2 \end{matrix} + 2\,H_2O$$

глицерат меди
ярко-синий раствор

2.6.1.2. Межмолекулярная дегидратация

При нагревании многоатомных спиртов в присутствии серной кислоты происходит отщепление двух молекул воды от двух молекул спирта:

$$\begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} + \begin{matrix} HO-CH_2 \\ | \\ HO-CH_2 \end{matrix} \xrightarrow[\Delta]{H^+} \begin{matrix} O \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ O \end{matrix} + 2\,H_2O$$

диоксан

Межмолекулярной дегидратацией этиленгликоля А.Е.Фаворским в 1906г. был получен циклический эфир – диоксан, который является прекрасным растворителем.

2.6.1.3. Образование сложных эфиров азотной кислоты

При нитровании глицерина азотной кислотой в присутствии серной образуется сложный эфир глицерина и азотной кислоты - тринитрат глицерина:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 3HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} \begin{matrix} CH_2ONO_2 \\ | \\ CHONO_2 \\ | \\ CH_2ONO_2 \end{matrix} + 3\,H_2O$$

тринитрат глицерина

Это соединение имеет тривиальное название – тринитроглицерин. Название сложилось исторически и поэтому часто применяется, хотя оно неверно с точки зрения номенклатуры. Нитросоединения – это соединения, у которых азот нитрогруппы непосредственно связан с углеродом. В данном случае азот связан с кислородом, т.е. мы имеем дело со сложным эфиром. Тринитроглицерин имеет важное практическое значение – он используется для производства динамита и в качестве лекарства (см. ниже).

2.6.2. Методы получения многоатомных спиртов

2.6.2.1. Гидролиз полигалогенопроизводных

Как и одноатомные, многоатомные спирты можно получить гидролизом галогенопроизводных:

```
CH2—Cl                      CH2—OH
 |                   H2O     |
CH—Cl + 3 KOH   →          CH—OH   +  3 KCl
 |                           |
CH2—Cl                      CH2—OH
```

Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения (S_N).

2.6.2.2. Гидроксилирование алкенов

Этим способом можно получить только гликоли (двухатомные спирты). Гидроксилирование алкенов (присоединение OH - группы) происходит при окислении алкенов в мягких условиях, например нейтральным или щелочным раствором $KMnO_4$ при охлаждении до 0^0C. При этом разрывается только π-связь в молекуле алкена, и по месту ее разрыва присоединяются гидроксильные группы:

```
CH2 = CH2 + [O] + H2O  →  CH2—CH2
                           |    |
                           OH   OH
                        этиленгликоль
```

Если [O] = $KMnO_4$ в нейтральной среде, то реакция запишется следующим образом:

```
3CH2 = CH2 + 2KMnO4 + 4H2O  →  3CH2—CH2 + 2KOH + 2MnO2
                                  |    |
                                  OH   OH
```

Реакция была проведена в 1888г. Е. Вагнером, поэтому называется реакцией Вагнера.

2.7. Отдельные представители спиртов. Применение

Метанол CH_3OH (метиловый, или древесный, спирт) — бесцветная жидкость с резким запахом, легче воды (ρ = 0,79 г/см^3), легко воспламеняется. Хорошо растворим в воде и полярных органических растворителях. Очень ядовит. В организме человека окисляется в муравьиную кислоту. Попадание в организм в небольших количествах (20 мл) вызывает слепоту, в больших (50 мл) – смерть.

Широко применяется в органическом синтезе. Раньше метанол получали сухой перегонкой древесины без доступа воздуха. Отсюда его историческое название — древесный спирт. В настоящее время метанол получают каталитическим взаимодействием угарного газа и водорода под давлением:

$$CO + 2\,H_2 \xrightarrow[\text{кат, }\Delta]{p = 250\text{ атм.}} CH_3OH$$

Этанол C_2H_5OH (этиловый, или винный, спирт) — бесцветная жидкость со слабым запахом, легко воспламеняется, смешивается с водой во всех соотношениях.

Широко используется в промышленном органическом синтезе, в медицине для приготовления настоев, как наружное антисептическое средство.

Безводный (абсолютный) спирт кипит при 78,37^{0}С. Получаемый в промышленности спирт - ректификат представляет собой азеотропную смесь 96 % спирта и 4 % воды, Т. кип. = 78,15^{0}С. Азеотропная смесь — это смесь определенного постоянного состава, кипящая при постоянной температуре и поэтому неразделимая перегонкой. В данном случае азеотропная смесь образуется из-за сильных водородных связей между молекулами спирта и воды. Безводный этанол может быть получен перегонкой азеотропной смеси над каким-либо осушителем, например CaO.

Основной промышленный способ получения этилового спирта — гидратация этилена под давлением (см. с. 50).

Этанол получают также ферментативным способом — брожением глюкозы в присутствии дрожжей:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{дрожжи}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Дрожжи содержат фермент зимазу, которая катализирует реакцию. Эта реакция лежит в основе приготовления вин из виноградного (и других видов) сока. Вино, получаемое ферментативным брожением фруктовых

соков, содержит примерно 12 % этанола. Когда содержание спирта достигает этой концентрации, ферменты гибнут и брожение прекращается.

Этиленгликоль $CH_2OH—CH_2OH$ (1,2-этандиол) — бесцветная маслянистая жидкость сладковатого вкуса. Сильный яд. В виде 50 % водного раствора применяется как антифриз - незамерзающая жидкость для охлаждения двигателей внутреннего сгорания автомобилей (Т. замерз. = –37^{0}С). Широко используется как сырье для получения искусственных волокон, например лавсана.

Глицерин $CH_2—CH—CH_2$ (1,2,3 - пропантриол)

$$\begin{array}{ccc} CH_2 & - CH - & CH_2 \\ | & | & | \\ OH & OH & OH \end{array}$$

Бесцветная маслянистая жидкость, без запаха, имеет сладкий вкус. В природе встречается в виде сложных эфиров органических кислот – жиров. Впервые глицерин был получен в 1779 г. шведским химиком К.Шееле при нагревании жира с оксидом свинца.

Глицерин гигроскопичен и предохраняет смазанные им предметы от высыхания, поэтому используется в парфюмерно - косметической, в кожевенной и текстильной промышленности. Используется также в пищевой промышленности и для приготовления антифризов.

Глицерин является сырьем для получения нитроглицерина. Нитроглицерин - бесцветная маслянистая жидкость со сладковатым жгучим вкусом. В виде разбавленных спиртовых растворов применяется при стенокардии, так как оказывает сосудорасширяющее действие.

Нитроглицерин — сильное взрывчатое вещество, взрывается при нагревании или ударе. При этом из малого объема, который занимает жидкое вещество, образуется очень большой объем газов, что и вызывает взрывную волну:

$$4\ \begin{array}{c} CH_2ONO_2 \\ | \\ CHONO_2 \\ | \\ CH_2ONO_2 \end{array} \rightarrow 6\ N_2 + 12\ CO_2 + O_2 + 10\ H_2O$$

Нитроглицерин входит в состав динамита, пороха. Динамит – это кизельгур (сорт глины), пропитанный нитроглицерином. Динамит – сильное взрывчатое вещество, но он менее, чем нитроглицерин, чувствителен к удару и поэтому безопаснее в обращении. Динамит был изобретен шведским химиком Нобелем.

3. Ф Е Н О Л Ы

ФЕНОЛЫ – производные ароматических углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода, непосредственно связанных с ароматическим кольцом, замещены на гидроксильные группы.

3.1. Номенклатура, классификация, изомерия

По числу гидроксильных групп фенолы делят на одно-, двух-, трехатомные. Названия фенолов образуют от простейшего представителя класса фенолов – самого фенола C_6H_5OH, или от бензола, перечисляя гидроксильные группы и другие заместители и указывая цифрой место их положения при бензольном ядре. Приведем примеры одно-, двух-, трехатомных фенолов и их названия по систематической номенклатуре (в скобках даны тривиальные названия)

Одноатомные:

Двухатомные:

1,2-дигидроксибензол
(пирокатехин)

1,3-дигидроксибензол
(резорцин)

1,4-дигидроксибензол
(гидрохинон)

Трехатомные:

1,2,3-тригидроксибензол
(пирогаллол)

1,3,5-тригидроксибензол
(флюроглицин)

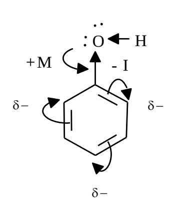
Как видно из приведенных примеров, для фенолов характерна изомерия взаимного положения гидроксильных групп и углеводородных радикалов при бензольном ядре.

3.2. Физические свойства

Фенолы в основном кристаллические вещества. Фенол — бесцветное кристаллическое вещество, розовеющее на воздухе из-за окисления. Температура плавления фенола 41^0C. Он обладает характерным запахом. Ядовит. Фенолы малорастворимы в воде, но хорошо растворяются в щелочах. Между молекулами фенолов образуются прочные водородные связи, поэтому они имеют довольно высокие температуры кипения.

3.3. Характеристика связей С–О и О—Н в фенолах. Взаимное влияние ОН - группы и бензольного кольца в молекуле фенола

Химические свойства фенолов определяются наличием гидроксильной группы и бензольного ядра, которые оказывают друг на друга взаимное влияние.



Связь С—О полярна. Электронная плотность σ – связи смещена к более электроотрицательному элементу – кислороду (отрицательный индуктивный эффект –I).
С другой стороны, неподеленная пара электронов кислорода образует единую сопряженную систему с бензольным кольцом, увеличивая на нем электронную плотность:
положительный мезомерный эффект +M.
Поскольку положительный мезомерный эффект преобладает над отрицательным индуктивным ($|+M| > |-I|$), то в целом результат влияния гидроксильной группы на бензольное ядро сводится к увеличению электронной плотности на нем, особенно в орто- и пара- положениях. Поэтому реакции по бензольному кольцу (S_E) протекают с большей скоростью, чем у бензола, а вводимый заместитель ориентируется в орто- и пара- положение.

Не только гидроксильная группа оказывает влияние на свойства бензольного кольца, но и бензольное кольцо влияет на свойства

гидроксильной группы. Частичное смещение электронной плотности от атома кислорода в сторону бензольного кольца, приводит к повышению полярности связи О—Н и, следовательно, увеличению подвижности атома водорода гидроксигруппы. Поэтому у фенолов кислотные свойства более выражены, чем у спиртов.

3.4. Химические свойства

3.4.1. Кислотные свойства фенолов

Фенолы в отличие от спиртов реагируют не только со щелочными металлами, но и со щелочами.

$C_6H_5OH + KOH \rightarrow C_6H_5OK + H_2O$

феноксид калия
(фенолят калия)

Эта реакция показывает, что фенолы – более сильные кислоты, чем спирты. Феноксиды могут существовать в водных растворах, но легко превращаются в фенолы при добавлении кислоты. Даже угольная кислота вытесняет фенол из феноксидов.

$C_6H_5OK + H_2O + CO_2 \rightarrow C_6H_5OH + KHCO_3$

Эта реакция показывает, что фенол – более слабая кислота, чем угольная.

Кислотные свойства фенола ослабляются при введении электронодонорных заместителей и усиливаются при введении электроноакцепторных заместителей:

OH, CH_3 — п-крезол pK=10,2

OH — фенол pK=10

OH, NO_2 — п-нитрофенол pK=7,8

OH, O_2N, NO_2, NO_2 — пикриновая кислота pK=1,0

увеличение кислотности →

3.4.2. Реакции по ОН - группе

В связи с +М - эффектом ОН - группы фенолы являются более слабыми нуклеофилами, чем спирты. Реакции нуклеофильного замещения с участием фенолов протекают в более жестких условиях.

3.4.2.1. Взаимодействие с галогенопроизводными

Так как сами фенолы имеют очень слабые нуклеофильные свойства, то в реакции используются феноксиды – более сильные нуклеофилы. В результате реакции образуются простые эфиры фенолов:

$$C_6H_5\overset{-\ +}{O}K + \overset{\delta+}{C}H_3 \rightarrow Br \longrightarrow C_6H_5-O-CH_3 + KBr$$

метилфениловый эфир

$$C_6H_5\overset{-\ +}{O}Na + C_6H_5I \longrightarrow C_6H_5OC_6H_5 + NaI$$

дифениловый эфир

3.4.2.2. Ацилирование фенолов

При действии на фенолы хлорангидридов или ангидридов карбоновых кислот образуются сложные эфиры. Фенолы не образуют сложные эфиры при действии на них кислот (в отличие от спиртов).

$$C_6H_5-\ddot{O}H + CH_3-\overset{\delta+}{C}(=O)Cl \longrightarrow CH_3-C(=O)-O-C_6H_5 + HCl$$

фенилацетат

3.4.3. Реакции замещения в бензольном ядре

Гидроксильная группа является ориентантом первого рода. Она направляет атаку агентов в орто-, пара - положения. Реакции протекают в более мягких условиях, чем у бензола.

3.4.3.1. Галогенирование

Фенол в отличие от бензола реагирует с бромной водой с образованием белого осадка - 2,4,6-трибромфенола.

$$C_6H_5OH + 3Br_2 \xrightarrow{H_2O} C_6H_2Br_3OH \downarrow + 3\,HBr$$

Эту реакцию можно рассматривать как качественную.

Механизм. Реакция электрофильного замещения начинается с образования электрофильной частицы. Бром взаимодействует с водой, образуя две кислоты — бромноватистую и бромоводородную:

$Br_2 + H_2O \rightleftarrows HOBr + HBr$
$HBr \rightleftarrows H^+ + Br^-$

Протон от бромоводородной кислоты взаимодействует с бромноватистой кислотой, образуя оксониевое соединение

$$HOBr + H^+ \longrightarrow H-\overset{+}{O}(H)-Br$$

которое, распадаясь, дает электрофильную частицу

$$H-\overset{+}{O}(H)-Br \longrightarrow H_2O + Br^+$$

Далее электрофильная частица атакует молекулу фенола, образуя π-комплекс, а затем σ-комплекс. σ-комплекс стабилизируется за счет выброса протона и образования 4-бромфенола

OH
Br

Далее процесс продолжается до получения 2,4,6-трибромфенола.

3.4.3.2. Н и т р о в а н и е

Фенол нитруется легче, чем бензол. При действии на фенол 20 % HNO_3 замещение происходит в орто- и пара - положения:

$$C_6H_5OH + HNO_3\ (20\%) \xrightarrow{-H_2O} o\text{-}O_2NC_6H_4OH + p\text{-}O_2NC_6H_4OH$$

о-нитрофенол п-нитрофенол

Преобладает о - нитрофенол.

3.4.3.3. С у л ь ф и р о в а н и е

При взаимодействии фенола с дымящей серной кислотой образуются два изомера:

OH + H_2SO_4 →($-H_2O$) о-фенолсульфокислота + п-фенолсульфокислота

Изменяя температуру синтеза, можно получить орто- или пара - изомер.

3.4.4. Окисление фенолов

Фенолы легко окисляются даже под действием кислорода воздуха. При этом образуется смесь различных продуктов. При энергичном окислении фенола хромовой смесью основным продуктом окисления является п - бензохинон:

OH →[O] п-бензохинон

Двухатомные фенолы окисляются еще легче:

гидрохинон →[O] п-бензохинон

пирокатехин →[O] о-бензохинон

3.4.5. Восстановление

При перегонке фенола с цинковой пылью образуется бензол:

OH + Zn → бензол + ZnO

Фенол, как и все ароматические соединения, в жестких условиях гидрируется. В результате образуется алициклический спирт – циклогексанол.

OH + 3 H_2 →(Ni, Δ) циклогексанол

3.4.6. Взаимодействие с хлорным железом

Это качественная реакция на фенолы.

Фенолы дают с хлорным железом цветную реакцию: из одноатомных фенолов образуется раствор сине-фиолетового цвета, из многоатомных — раствор с окраской различных оттенков – от зеленой до фиолетовой.

Растворы представляют собой сложную смесь комплексных соединений переменного состава.

3.5. Методы получения фенолов

3.5.1. Из каменноугольного дегтя

Фенолы содержатся в каменноугольном дегте – продукте коксования каменных углей. Каменноугольный деготь обрабатывают щелочью. Щелочь хорошо экстрагирует фенолы из дегтя в виде солей – феноксидов. Этот способ является основным промышленным способом производства фенолов.

3.5.2. Кумольный способ

Из бензола алкилированием пропиленом получают изопропилбензол – кумол:

$$C_6H_6 + CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{H_3PO_4} C_6H_5{-}CH(CH_3)_2$$

Кумол окисляют кислородом воздуха в присутствии катализаторов:

$$C_6H_5{-}CH(CH_3)_2 + O_2 \xrightarrow{кат} C_6H_5{-}C(CH_3)_2{-}O{-}O{-}H$$

Образующееся соединение – гидропероксид кумола — легко превращается под действием серной кислоты в два практически важных вещества –фенол и ацетон:

$$C_6H_5{-}C(CH_3)_2{-}O{-}O{-}H \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5OH + CH_3{-}C({=}O){-}CH_3$$

3.5.3. Из ароматических сульфокислот (реакция щелочного плава)

Эта реакция применяется в основном для получения многоатомных фенолов. При плавлении Na или K – солей бензолсульфокислот с щелочью при t = 300 – 350^{0}С образуются феноксиды:

$$C_6H_4(SO_3H)_2 + 2\,NaOH \xrightarrow[-\,2\,NaHSO_3]{300\text{-}350^0C} C_6H_4(ONa)_2 \xrightarrow[-\,2\,NaCl]{+\,2\,HCl} C_6H_4(OH)_2$$

Na-соль резорцина; резорцин

3.5.4. Из анилина

Сначала проводят реакцию диазотирования анилина:

$$C_6H_5NH_2 + NaNO_2 + 2\,HCl \longrightarrow [C_6H_5N^+{\equiv}N]Cl^- + H_2O + NaCl$$

фенилдиазоний хлорид

Затем проводят разложение диазосоединения путем нагревания его водного раствора. В результате получают фенол:

$$[C_6H_5N^+{\equiv}N]Cl^- + H_2O \xrightarrow{\Delta} C_6H_5OH + N_2 + HCl$$

3.6. Отдельные представители. Применение

Фенол — C_6H_5OH — бесцветное кристаллическое вещество с резким запахом, розовеющее при стоянии на воздухе. Тривиальное название фенола – карболовая кислота (*carbo* - уголь, *oleum* - масло). Так фенол был назван, поскольку впервые был выделен из каменноугольного дегтя щелочью. Раствор фенола имеет антисептические свойства: 0,5 – 3 % раствором фенола дезинфицируют хирургические инструменты.

В промышленности фенол используется для получения фенолформальдегидных смол и красителей.

Растворы фенолформальдегидных смол в ацетоне, спирте и других растворителях используются в качестве клеев (БФ-2, БФ-6 и др.)

Гидрохинон $HO{-}C_6H_4{-}OH$ – кристаллическое вещество, в природе встречается

в связанном виде в растениях, например, в листьях толокнянки. Гидрохинон очень легко окисляется, поэтому его используют в фотографии в качестве проявителя (он восстанавливает AgBr до серебра). С хлорным железом гидрохинон дает зеленую окраску, которая при избытке реактива быстро переходит в желтую.

Пирокатехин (OH, OH) – кристаллическое вещество, темнеющее при хранении.

Встречается во многих растениях. В значительном количестве содержится в лошадиной моче. Применяется как проявитель в фотографии.

Производные пирокатехина – гваякол (OH, OCH_3) и вератрол (OCH_3, OCH_3) обладают антисептическим действием.

Пирокатехин применяется для получения адреналина – гормона, вырабатываемого надпочечниками:

OH, OH, $CH(OH)CH_2NHCH_3$

Это первый гормон, который удалось получить синтетически (1908).

Резорцин (OH, OH) – бесцветное кристаллическое вещество, постепенно буреющее на воздухе. С хлорным железом дает фиолетовую окраску. Применяется как антисептик при кожных заболеваниях в виде водных и спиртовых растворов.

Пикриновая кислота (OH, O_2N, NO_2, NO_2) – кристаллическое вещество желтого цвета. Название происходит от греч. *picos* – горький. Пикриновая кислота раньше (с 1819 года) применялась как желтый краситель. Но она одновременно является бризантным взрывчатым веществом, использовать ее в качестве красителя опасно. Сильно выраженные кислотные свойства пикриновой кислоты ограничивают ее применение в качестве взрывчатого вещества (коррозия металлов и т.д.)

Некоторое применение в качестве бризантных взрывчатых веществ сейчас находят пикраты калия и аммония. Пикриновая кислота ядовита. Ранее из нее получали отравляющее вещество – хлорпикрин.

4. П Р О С Т Ы Е Э Ф И Р Ы

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ – это производные спиртов и фенолов, в которых атом водорода ОН - группы замещен на углеводородный радикал. Общая формула простых эфиров R—O—R`.

4.1. Классификация, номенклатура

Простые эфиры делят на алифатические, например CH_3—O—CH_3, и ароматические, например C_6H_5—O—C_6H_5.

Кроме того, их подразделяют на симметричные, т.е. содержащие два одинаковых углеводородных радикала ($C_2H_5OC_2H_5$), и смешанные – с двумя разными углеводородными радикалами ($CH_3OC_2H_5$).

Простые эфиры удобно называть по радикальной номенклатуре. В алфавитном порядке перечисляют названия радикалов и добавляют слово “эфир”. Например: $CH_3OCH_2CH_2CH_2CH_3$ — бутилметиловый эфир

По заместительной номенклатуре за основу берут старший, наиболее длинный и разветвленный радикал, к названию которого добавляют приставку *алкокси* (для алифатических радикалов) и *арилокси* для ароматических.

Например: $CH_3OCH_2CH_2CH_2CH_3$ 1-метоксибутан.

Для многих простых эфиров существуют тривиальные названия:

Например, CH_3—O—C_6H_5 – анизол (метилфениловый эфир, или метоксибензол), $C_2H_5OC_6H_5$ – фенетол (фенилэтиловый эфир, или этоксибензол).

4.2. Физические свойства

Диметиловый и метилэтиловый эфиры при обычных условиях газообразные вещества. Начиная с диэтилового эфира алифатические простые эфиры – бесцветные жидкости, легче воды. Эфиры содержащие длинные алифатические радикалы (начиная от $C_{17}H_{35}$—O—$C_{17}H_{35}$), – твердые вещества. Простые эфиры кипят при более низких температурах, чем спирты, из которых они получены, несмотря на то, что содержат удвоенное число атомов углерода:

Т. кип. C_2H_5OH = +78^{0}C; Т. кип. $C_2H_5OC_2H_5$ = +36^{0}C

Это объясняется неспособностью простых эфиров образовывать водородные связи. По той же причине плотность эфиров меньше, чем соответствующих спиртов:

d^4_{20} C_2H_5OH = 0,79 г/см^3; d^4_{20} $C_2H_5OC_2H_5$ = 0,71 г/см^3.

Простые эфиры фенолов имеют своеобразный цветочный запах и используются в парфюмерии.

4.3. Химические свойства

Простые эфиры малореакционноспособные соединения. Они не изменяются при нагревании с водой, щелочами, разбавленными кислотами.

4.3.1. Основные свойства

У простых эфиров есть центр основности — атом кислорода с двумя неподеленными электронными парами:

$$R \rightarrow \ddot{O} \leftarrow R`$$
+I +I

Основные свойства у простых алифатических эфиров выражены сильнее, чем у спиртов, так как атом кислорода связан с двумя электродонорными группами (два +I - эффекта).

Ароматические эфиры как основания значительно слабее алифатических, так как атом кислорода с неподеленными электронными парами участвует в сопряжении с π-электронами бензольного кольца и в меньшей степени способен принимать протон:

$$CH_3 \rightarrow \ddot{O} \leftarrow CH_3 \qquad CH_3 \rightarrow \ddot{O}-C_6H_5 \qquad C_6H_5-\ddot{O}-C_6H_5$$

убывание основности

Под действием кислот алифатические простые эфиры превращаются в диалкилоксониевые соли:

$$CH_3-O-CH_3 + HCl \longrightarrow \left[CH_3-\overset{+}{\underset{|\atop H}{O}}-CH_3\right] Cl^-$$

хлорид диметилоксония

4.3.2. Расщепление простых эфиров

При взаимодействии с сильными концентрированными минеральными кислотами (HI и H_2SO_4) происходит расщепление простых эфиров:

$$C_2H_5—O—CH_3 + HI \rightarrow C_2H_5OH + CH_3I$$

Иод обычно связывается с низшим радикалом.

В более жестких условиях (при нагревании) образуются две молекулы иодалканов:

$$C_2H_5—O—CH_3 + 2HI \xrightarrow[\Delta]{} C_2H_5I + CH_3I + H_2O$$

Механизм:

1. Протонирование кислорода:

$$CH_3—O—C_2H_5 + H^+ \longrightarrow \overset{\delta+}{CH_3} \rightarrow \overset{+}{O}(H) \leftarrow \overset{\delta+}{CH_2} \leftarrow CH_3$$

Величина положительного заряда на атомах углерода, связанных с кислородом, резко возрастает.

2. Нуклеофильное замещение (S_N). Нуклеофильная атака иодид - иона происходит преимущественно туда, где больше положительный заряд, т.е. на атом углерода метильной группы.

$$\overset{\delta+}{CH_3}—\overset{+}{O}(H)—\overset{\delta+}{CH_2}—CH_3 + I^- \longrightarrow \left[I \cdots CH_3 \cdots \overset{+}{O}(H)—CH_2—CH_3 \right] \longrightarrow CH_3—I + C_2H_5OH$$

В молекуле простого эфира плохая уходящая группа – алкоголят-ион – превращается в хорошую – молекулу спирта, благодаря первой стадии.

С избытком HI или при нагревании протекает следующая стадия:

$$C_2H_5OH + HI \rightarrow C_2H_5—\overset{+}{O}H_2 + I^- \rightarrow C_2H_5—I + H_2O$$

Алкилариловые эфиры тоже подвергаются расщеплению:

$$\underset{\text{анизол}}{C_6H_5—O—CH_3} + HI \rightarrow C_6H_5OH + CH_3J$$

Гидроксильная группа в фенолах не замещается на галоген, и образование йодбензола не происходит даже при использовании избытка HI.

Низшие простые эфиры расщепляются также концентрированной серной кислотой. Эта реакция протекает при пропускании паров эфира в H_2SO_4 (k):

$$C_2H_5OC_2H_5 + HO—SO_3H \rightarrow C_2H_5OSO_3H + C_2H_5OH$$

этилгидросульфат

Реакция также протекает по механизму нуклеофильного замещения.

4.3.3. Окисление

При хранении, особенно на свету, простые эфиры медленно окисляются кислородом воздуха с образованием пероксидов R-O-O-R' и гидропероксидов R-O-O-H:

$$CH_3—CH_2—O—CH_2—CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3—\underset{OH}{\underset{|}{CH}}—O—O—\underset{OH}{\underset{|}{CH}}—CH_3 \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow CH_3—\underset{OH}{\underset{|}{CH}}—O—OH + CH_3—\underset{OH}{\underset{|}{CH}}—OH$$

$$CH_3—C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \qquad H_2O$$

Учитывая взрывоопасность пероксидов и гидропероксидов, необходимо при работе с простыми эфирами всегда проверять их на наличие пероксидных соединений раствором KI. Если в эфире есть пероксидные соединения, то они окисляют иодид калия до свободного иода, и раствор окрашивается в буро - коричневый цвет. Образование иода легко можно обнаружить также, добавив в раствор крахмальный клейстер, который дает с йодом синее окрашивание.

Для разрушения перекисей эфир обрабатывают раствором щелочи или восстановителями — Na_2SO_3, $FeSO_4$ и др.

4.4. Методы получения эфиров

4.4.1. Из галогенопроизводных

Эта реакция позволяет получать смешанные эфиры. Они образуются при взаимодействии алкоксидов (феноксидов) щелочных металлов и галогенопроизводных:

$$C_2H_5ONa + C_2H_5Br \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + NaBr$$

$C_6H_5ONa + CH_3I \rightarrow C_6H_5—O—CH_3 + NaI$

Механизм этих реакций был рассмотрен в разделе 1.4.1.

4.4.2. Из спиртов

При нагревании спиртов с концентрированной серной кислотой образуются симметричные эфиры:

$$2\ C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5—O—C_2H_5 + H_2O$$

Этот способ пригоден только для получения симметричных алифатических эфиров.

4.5. Отдельные представители. Применение

Диэтиловый эфир C_2H_5-O-C_2H_5 — бесцветная жидкость, легче воды, легко воспламеняется. Плохо растворим в воде. Смешивается во всех соотношениях со спиртом и бензолом. Эфир легко испаряется, смесь паров эфира и воздуха взрывоопасна. Нельзя работать с эфиром у открытого огня.

Образование эфира под действием серной кислоты на спирт было открыто еще в 16 веке. Отсюда тривиальное название — серный эфир.

Эфир используется в фармацевтической промышленности для изготовления настоек и экстрактов, в медицинской практике для ингаляционного наркоза.

Бутилвиниловый эфир CH_2 = CH—O—C_4H_9 - был получен в 1943г. Фаворским и Шостаковским:

$$CH \equiv CH + C_4H_9OH \xrightarrow[\Delta,\ p]{KOH} CH_2 = CH—O—C_4H_9$$

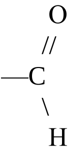
Бутилвиниловый эфир полимеризуют и получают винилин, или бальзам Шостаковского, – густую жидкость светло-желтого цвета, которая используется для лечения фурункулов, ожогов, язв, обморожений, стоматита:

$$n\ CH_2{=}CH(O—C_4H_9) \longrightarrow [—CH_2—CH(O—C_4H_9)—]_n$$

винилин

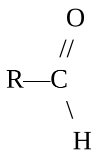
5. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

АЛЬДЕГИДЫ и КЕТОНЫ характеризуются присутствием в молекуле карбонильной группы >С = О. В альдегидах карбонильная группа связана с одним атомом водорода и одним углеводородным радикалом. Все альдегиды содержат группу



называемую альдегидной группой.

Общая формула альдегидов:



Молекула альдегида содержит на два атома водорода меньше, чем молекула соответствующего спирта

```
                                        O
                                       //
CH3—CH2—OH                    CH3—C
                                        \
                                         H
этиловый спирт           уксусный альдегид
```

$CH_3—CH_2—OH$ — этиловый спирт; $CH_3—CHO$ — уксусный альдегид

Таким образом альдегид - это дегидрированный (окисленный спирт). Отсюда и пошло название “альдегид” — от соединения двух сокращенных латинских слов *alcohol dehydrogenatus* (дегидрированный спирт).

Кетоны содержат карбонильную группу >С=О, связанную с двумя углеводородными радикалами. Общая формула кетонов:

```
R
 \
  C = O
 /
R’
```

Предельные альдегиды и кетоны имеют одинаковую суммарную формулу $C_nH_{2n}O$. Альдегиды и кетоны называют карбонильными соединениями или оксосоединениями.

5.1. Номенклатура и изомерия

Тривиальные названия альдегидов происходят от названий предельных кислот, в которые они превращаются при окислении:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \xrightarrow{[O]} R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}$$

Это объясняется тем, что многие кислоты были открыты и получили название раньше, чем соответствующие им альдегиды.

$$H-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix}$$ муравьиный альдегид (формальдегид)

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix}$$ уксусный альдегид (ацетальдегид)

$$CH_3-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix}$$ пропионовый альдегид

$$CH_3-CH_2-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix}$$ масляный альдегид

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix}$$ валериановый альдегид

Для составления названий альдегидов по номенклатуре IUPAC прибавляют к названию углеводорода с таким же числом углеродных атомов окончание -*аль* (причем альдегидному атому углерода, т.е. - C—H припи-

‖
O

сывают номер 1):

O
//
H—C метаналь
\
H

O
//
CH_3—CH_2—C пропаналь
\
H

O
//
CH_3—C этаналь
\
H

O
3 2 1//
CH_3—CH—C 2-метилпропаналь
| \
CH_3 H

CH_3 O
3 2| 1//
CH_3—CH—C—C 2,2,3-триметилпентаналь
| | \
C_2H_5 CH_3 H

Изомерия альдегидов обусловлена изомерией цепи атомов углеводородного радикала:

O
//
CH_3—CH_2—CH_2—C
\
H
масляный альдегид

O
//
CH_3—CH—C
| \
CH_3 H
изомасляный альдегид

Для альдегидов характерна также межклассовая изомерия. Рассмотрим межклассовые изомеры формулы C_4H_8O:

O
//
CH_3—CH_2—CH_2—C (1)
\
H
масляный альдегид

CH_3—C—C_2H_5 (2)
‖
O
метилэтилкетон

CH_2 — CH_2
| |
CH_2 CH_2
\ /
O
(3)

CH_2
| > CH — O — CH_3
CH_2
(4)

тетрагидрофуран метилциклопропиловый эфир

```
          OH
         /
CH2 — CH          (5)
|      |
CH2 — CH2
```

```
CH2 \
|     > CH — OH        (6)
CH  /
|
CH3
```

циклобутанол 1-гидрокси-2-метилциклопропан

Соединения (1) и (2) относятся к классу оксосоединений, (3) и (4) — простых эфиров, (5) и (6)—спиртов.

Тривиальные названия кетонов строятся по радикалам, связанным с карбонильной группой, с добавлением окончания -*кетон*, например:

```
CH3            CH3
 \              \
  C = O          C = O
 /              /
CH3            C2H5
```

диметилкетон метилэтилкетон

```
CH3
 \
  CH—C—CH3
 /   ||
CH3  O
```

```
C6H5 — C — C6H5
       ||
       O
```

метилизопропилкетон дифенилкетон

Кетоны с одинаковыми радикалами иногда называют по латинским названиям кислот, сухой перегонкой кальциевых солей которых можно получить данный кетон, например ацетон от ацетата:

```
CH3—C—CH3
    ||
    O
```

ацетон

По номенклатуре IUPAC названия кетонов производят, прибавляя к названию соответствующего углеводорода окончание -*он*, положение карбонила указывают цифрой (причем нумерацию начинают с того конца, ближе к которому карбонильная группа)

```
 1    2    3     4     5
CH3—C—CH2—CH2—CH3
    ||
    O
```

2-пентанон

```
         CH3
 1      2|    3    4     5
CH3—C—C—CH—CH3
         |    ||   |
        CH3   O   CH3
```

2,2,4-триметил - 3-пентанон

Для кетонов, наряду с межклассовой изомерией и изомерией углеродного скелета, характерна изомерия положения карбонильной группы:

```
CH3—C—CH2—CH2—CH3          CH3—CH2—C—CH2—CH3
    ||                              ||
    O                               O
  2-пентанон                     3-пентанон
```

5.2. Физические свойства

В отличие от спиртов, в альдегидах и кетонах нет атомов водорода, связанных с сильно электроотрицательными атомами, поэтому между молекулами карбонильных соединений не образуется водородная связь. Альдегиды и кетоны, в противоположность склонным к ассоциации спиртам, – неассоциированные жидкости. Поэтому они кипят при гораздо более низкой температуре, чем соответствующие спирты, например:

```
                      Т. кип. 0C                Т. кип. 0C

CH3—CH2—CH2OH   97,2         CH3—CH—CH3   82
                                  |
                      O           OH
                     //
    CH3—CH2—C     49          CH3—C—CH3      56
                     \             ||
                      H            O
```

Однако, наличие атома с высокой электроотрицательностью — кислорода — приводит к высокому дипольному моменту карбонила, поэтому межмолекулярное взаимодействие в альдегидах и кетонах происходит в основном по диполь - дипольному типу. А энергия диполь - дипольного взаимодействия выше, чем индукционного и дисперсионного взаимодействий. Поэтому альдегиды и кетоны кипят при более высокой температуре, чем соответствующие им по относительной молекулярной массе углеводороды:

```
                          Mr       Т. кип. 0C
CH3—CH2—CH2—CH3          58         –0,5

                O
               //
 CH3—CH2—C                58         48,8
               \
```

H

$CH_3—C—CH_3$ ‖ O	58	56,5

С увеличением относительной молекулярной массы в гомологических рядах альдегидов и кетонов температура кипения возрастает.

Разветвление цепи вызывает, как и в других рядах соединений, понижение температуры кипения и плотности.

Обычно кетоны кипят при несколько более высокой температуре, чем изомерные им альдегиды.

Первый член гомологического ряда альдегидов — муравьиный альдегид — газ; средние представители — жидкости; высшие альдегиды — твердые вещества. Низшие альдегиды обладают резким запахом, хорошо смешиваются с водой. Средние альдегиды растворимы в воде умеренно; высшие альдегиды — нерастворимы.

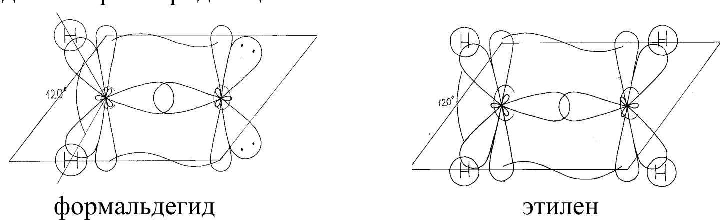
Растворимость низших альдегидов и кетонов объясняется образованием водородных связей между молекулами оксосоединений и воды.

$(CH_3)_2C=O \cdots H—O(H) \cdots H—O—H$

Низшие кетоны — жидкости с характерным запахом, легко смешиваются с водой. Высшие кетоны — твердые вещества.

5.3. Характеристика связи С=О в оксосоединениях

Атомные орбитали углерода при двойной связи, как и в случае алкенов, находятся в sp^2-гибридизации:



формальдегид этилен

Как показывают рентгеноструктурные исследования, расстояние С = О в карбонильной группе равно 0,122 нм, длина же двойной углерод - углеродной связи составляет 0,134 нм. Связано это различие с тем, что радиус атома кислорода меньше радиуса атома углерода (вспомните, что в периоде с ростом заряда ядра радиус атома уменьшается), следовательно,

$O^{\delta-}$

длина углерод - углеродной связи больше длины углерод - кислородной связи. Связь C = O в результате смещения электронной плотности к более электроотрицательному атому кислорода от менее электроотрицательного атома углерода оказывается сильно поляризованной (в отличие от C=C связи):

С высоким дипольным моментом карбонила, наличием на его углеродном атоме частичного положительного заряда и особенно со значительной дальнейшей поляризуемостью двойной (>C = O) связи согласуются многие химические свойства альдегидов и кетонов.

Двойная связь C = O, так же как и двойная связь C = C, состоит из σ- и π-связи. Поскольку π-связь менее прочная, под действием различных агентов она разрывается. Таким образом, важнейший тип реакций, характерных для оксосоединений – реакции присоединения. Это общее свойство связей C=O и C=C.

Вместе с тем между реакциями присоединения к связям C = C и к связям C = O существует резкое различие. Если для алкенов характерно электрофильное присоединение A_E (галогенов, галогеноводородов, воды), что связано с повышенной электронной плотностью углерод - углеродной π-связи и способностью ко взаимодействию с электрофильной частицей, то для альдегидов и кетонов, карбонильный углерод которых имеет частичный положительный заряд, характерна нуклеофильная атака по этому атому углерода, т.е. нуклеофильное присоединение A_N.

Карбонильная группа сильно влияет на подвижность водородных атомов, находящихся у углерода, стоящего рядом с карбонильной группой (в α-положении). Эти водородные атомы легко замещаются на галогены.

5.4. Химические свойства

Определим степень окисления атома углерода, связанного с кислородным атомом, в этиловом спирте, уксусном альдегиде и уксусной кислоте:

```
      +1                    -2                -2
      H                     O                 O
      |-1  -2  -1       +1//              +3//
CH3—C—OH          CH3—C             CH3—C
      |+1                 \+1               \-2   +1
      H                     H                 O—H
```

Из данного примера видно, что альдегиды занимают промежуточное положение между спиртами и карбоновыми кислотами, следовательно, они могут быть восстановлены до спиртов и окислены до карбоновых кислот.

5.4.1. Восстановление

Восстановление альдегидов и кетонов можно рассматривать как реакцию присоединения молекулы водорода к карбонильной группе. При восстановлении альдегидов образуются первичные спирты, а при восстановлении кетонов — вторичные:

$$CH_3—CH_2—C(=O)H + H_2 \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—OH$$

пропиловый спирт

$$CH_3—C(=O)—CH_3 + H_2 \rightarrow CH_3—CH(OH)—CH_3$$

изопропиловый спирт

В качестве восстановителей можно использовать водород, металлы, гидриды металлов, изопропилат алюминия (восстановление по Меервейну — Пондорфу — Верлею).

Существуют способы восстановления карбонильной группы в метиленовую группу:

$$C_6H_5—C(=O)—CH_2—CH_3 \xrightarrow{Zn*Hg\ /HCl} C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_3$$

восстановление по Клеменсену

$$R—C(=O)—R` + H_2N—NH_2 \xrightarrow{KOH} R—CH_2—R` + N_2 + H_2O$$

восстановление по Кижнеру – Вольфу.

5.4.2. Окисление

Альдегиды легко окисляются различными окислителями, переходя в карбоновые кислоты:

$$R—C(=O)H + [O] \rightarrow R—C(=O)OH$$

В качестве окислителя может быть использован раствор перманганата калия, бихромата калия в присутствии серной кислоты. Если к раствору оксида серебра Ag_2O в аммиаке прибавить водный раствор альдегида и

смесь осторожно нагреть, то вскоре на стенках пробирки появится блестящий налет серебра. Ag_2O в воде не растворяется, поэтому берут его аммиачный раствор. В окислительно-восстановительной реакции оксид серебра(I) является окислителем, альдегид – восстановителем; альдегид, окисляясь, превращается в кислоту, а серебро выделяется в свободном виде:

O O
// //
CH_3—C + Ag_2O → CH_3—C + 2Ag
\ в аммиаке \
H OH

Такая реакция называется реакцией «серебряного зеркала».

Часто вместо аммиачного раствора оксида серебра (I) берут водно-аммиачный раствор нитрата серебра $AgNO_3$. При этом образуется комплексное соединение – гидроксид диаммин серебра (I), в котором ион Ag^+ является комплексообразователем:

$$AgNO_3 + 3NH_3 + H_2O \rightarrow [Ag(NH_3)_2]\,OH + NH_4NO_3$$

гидроксид диаммин
серебра (I)

Серебро в комплексном соединении в степени окисления +1 является окислителем, альдегид в этой окислительно-восстановительной реакции окисляется до карбоновой кислоты (вследствие избытка аммиака образуется соль аммония), а серебро восстанавливается и выделяется в свободном виде:

O O
// //
CH_3—C + 2 $[Ag(NH_3)_2]OH$ → CH_3—C + 2Ag + $3NH_3$ + H_2O
\ \
H ONH_4

В качестве окислителя альдегидов может быть использован также гидроксид меди (II) $Cu(OH)_2$. Если к нему прибавить раствор альдегида и смесь нагреть, то сперва наблюдается образование желтого осадка гидроксида меди (I), который затем превращается в красный оксид меди (I). В этом случае гидроксид меди (II) окисляет альдегид в кислоту, а сам восстанавливается до оксида меди (I):

O O
// //
CH_3—C + 2 $Cu(OH)_2$ → CH_3—C + 2 CuOH↓ + H_2O
\ \

H OH

$$2\,CuOH \rightarrow Cu_2O\downarrow + H_2O$$

Реакции с аммиачным раствором оксида серебра (I) и гидроксидом меди (II) могут служить для обнаружения альдегидов.

Характерна для альдегидов реакция с фуксинсернистой кислотой. Эту кислоту получают, пропуская оксид серы (IV) в водный ярко-розовый раствор красящего вещества фуксина. Вследствие присоединения оксида серы (IV) к фуксину окраска раствора обесцвечивается. При добавлении альдегида к бесцветному раствору происходит отщепление молекул SO_2 и образование нового соединения розово-фиолетовой окраски. Фуксинсернистую кислоту поэтому часто используют в качестве реактива на альдегиды.

Бензальдегид окисляется на воздухе до бензойной кислоты:

$$C_6H_5\text{—}CHO \xrightarrow{0{,}5\,O_2} C_6H_5\text{—}COOH$$

бензальдегид бензойная кислота

Кетоны окисляются значительно труднее. Лишь при очень энергичном окислении происходит разрыв их углеродной цепи по обе стороны карбонила и образуется смесь карбоновых кислот (правило Попова):

$$CH_3\text{—}C(=O)\text{—}CH_3 \xrightarrow[\Delta]{+KMnO_4} CH_3\text{—}C(=O)\text{—}OH + H\text{—}C(=O)\text{—}OH$$

$$CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}C(=O)\text{—}CH_2\text{—}CH_3 \xrightarrow[\Delta]{KMnO_4}$$

$$\rightarrow CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}C(=O)\text{—}OH + CH_3\text{—}CH_2\text{—}C(=O)\text{—}OH +$$

O O

$$+\ CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—C(=O)—OH\ +\ CH_3—C(=O)—OH$$

5.4.3. Реакции присоединения

Характерное свойство карбонильной группы—способность к нуклеофильному присоединению A_N соединений типа XY. Механизм нуклеофильного присоединения в общем виде следующий:

1. присоединение нуклеофильной частицы

$$R—C^{\delta+}(H)=O^{\delta-}\ +\ :X^-\ \xrightarrow{\text{медленно}}\ R—CH(X)—\ddot{O}:^-$$

2. присоединение электрофильной частицы

$$R—CH(X)—\ddot{O}:^-\ +\ Y^+\ \xrightarrow{\text{быстро}}\ R—CH(X)—O—Y$$

в качестве Y^+ чаще всего выступает протон H^+.

5.4.3.1. Присоединение воды

Воду способны присоединять лишь самые активные карбонильные соединения.

$$H_2C^{\delta+}=O^{\delta-}\ +\ H—\ddot{O}H\ \rightleftharpoons\ H_2C(OH)_2$$

формальдегид — гидратированная форма формальдегида

$$CCl_3—CH=O\ +\ H—\ddot{O}H\ \rightarrow\ CCl_3—CH(OH)_2$$

хлораль — кристаллический хлоральгидрат

По активности в реакциях присоединения к карбонильной группе оксосоединения располагаются в следующий ряд

$$CCl_3 \leftarrow \overset{\delta_1+}{C}(=O)H \;>\; H-\overset{\delta_2+}{C}(=O)H \;>\; CH_3 \rightarrow \overset{\delta_3+}{C}(=O)H \;>\; CH_3 \rightarrow \overset{\delta_4+}{C}(=O) \leftarrow CH_3$$

хлораль (трихлорацеталь-дегид)	формальдегид	ацетальдегид (и другие альдегиды)	ацетон (и другие кетоны)

Частичный положительный заряд карбонильного углерода в этом ряду уменьшается: $\delta_1 > \delta_2 > \delta_3 > \delta_4$, что связано с тем, что метильная и другие алкильные группы в большей степени, чем водородный атом, способны компенсировать этот положительный заряд. Трихлорметильная группа CCl_3 не только не компенсирует положительный заряд углерода карбонильной группы, а наоборот, оттягивает от него электроны, поэтому из перечисленных оксосоединений самым активным в реакциях присоединения является хлораль.

Формальдегид в водных растворах находится в гидратированной форме, жидкий хлораль присоединяет воду, образуя кристаллический хлоральгидрат. Такие гидраты ведут себя в реакциях как альдегиды.

В водном растворе ацетальдегида при pH = 7 содержание гидрата составляет 58%. В водном растворе ацетона содержание гидрата очень мало (меньше 1%).

5.4.3.2. Присоединение спиртов

$$CH_3-\overset{\delta+}{C}(=O)H + C_2H_5\ddot{O}H \xrightarrow{H^+} CH_3-C(OH)(H)-OC_2H_5$$

полуацеталь

$$CH_3-\overset{\delta+}{C}(=O)CH_3 + C_2H_5\ddot{O}H \xrightarrow{H^+} CH_3-C(OH)(CH_3)-OC_2H_5$$

полукеталь

Альдегиды со спиртами образуют полуацетали, кетоны — полукетали. В присутствии кислот в результате дальнейшей реакции с новой молекулой спирта образуются ацетали:

$$CH_3-CH-OC_2H_5 + C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3-CH-OC_2H_5$$

|　　　　　　- H_2O　　　　|
OH　　　　　　　　　　　　OC_2H_5

5.4.3.3. Присоединение синильной кислоты

$$R{-}\overset{\delta+}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}}{-}R' + H{\rightarrow}CN \longrightarrow R{-}\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CN}{|}}{C}}{-}R'$$

Так получают оксинитрилы – важные промежуточные продукты в синтезе окси- и аминокислот.

5.4.3.4. Присоединение бисульфита натрия

Альдегиды и кетоны (только типа $R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3$) присоединяют бисульфит натрия, образуя так называемые бисульфитные соединения:

$$\underset{CH_3}{\overset{R}{}}\overset{\delta+}{C}{=}\overset{\delta-}{O} + \overset{+}{Na}\ \overset{-}{:\ddot{O}}{-}\overset{\overset{O}{\|}}{S}{-}\ddot{O}{-}H \longrightarrow R{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}{-}\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{S}}{-}\overset{-}{O}\overset{+}{Na}$$

3.4.3.5. Присоединение магнийорганических соединений (реактивов Гриньяра)

$$H{-}\overset{\delta+}{C}(\overset{\delta-}{=O}){-}H + \overset{-}{CH_3}{\leftarrow}\overset{+}{Mg}Cl \xrightarrow{\text{диэтиловый эфир}} H{-}\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}{-}OMgCl \xrightarrow[\text{- MgOHCl}]{+H_2O} CH_3{-}CH_2{-}OH$$

$$CH_3{-}C(=O){-}H + CH_3{-}MgCl \xrightarrow{\text{диэтиловый эфир}} CH_3{-}\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}{-}OMgCl \xrightarrow[\text{-MgOHCl}]{+H_2O} CH_3{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}{-}OH$$

$$CH_3{-}C(=O){-}CH_3 + CH_3{-}MgCl \xrightarrow{\text{диэтиловый эфир}} CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}{-}OMgCl \xrightarrow[\text{- MgOHCl}]{+H_2O} CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}{-}OH$$

Таким образом, под действием реактивов Гриньяра на формальдегид получают первичные спирты, при действии на другие альдегиды – вторичные спирты, при действии на кетоны — третичные спирты.

5.4.4. Реакции присоединения — отщепления

Эти реакции сводятся к нуклеофильному присоединению реагента типа H_2Z к карбонильной группе >C = O с последующим отщеплением молекулы воды. В результате образуется органическое соединение, содержащее связь C = Z вместо C = C.

Наиболее обширным классом соединений, которые вступают в реакции присоединения - отщепления с альдегидами и кетонами, являются производные аммиака:

$$R-\overset{\delta+}{C}(=\overset{\delta-}{O})-H\,(R) + \ddot{N}H_2-X \xrightarrow{\text{присоединение}} \left[R-C(\ddot{O}:^{-})(H\,(R))-\overset{+}{N}H_2-X \xrightarrow[\text{миграция протона от азота к кислороду}]{H^{+}} R-C(OH)(H\,(R))-NH-X \right] \xrightarrow[-H_2O]{\text{отщепление}} R-C(H\,(R))=N-X$$

неустойчивый продукт

Рассмотренная реакция характерна для аммиака (NH_2 — H), аминов (NH_2 — R), гидроксиламина (NH_2 — OH), гидразина (NH_2 — NH_2), фенилгидразина ($NH_2-NH-C_6H_5$) и семикарбазида ($NH_2-NH-C(=O)-NH_2$).

Продукты их взаимодействия с карбонильными соединениями называют соответственно незамещенными иминами, замещенными иминами, оксимами, гидразонами, фенилгидразонами и семикарбазонами:

$$R_2C=O \xrightarrow{NH_3} R_2C=NH \quad \text{незамещенный имин}$$

$$R_2C=O \xrightarrow{NH_2-R`} R_2C=N-R` \quad \text{замещенный имин}$$

$$R_2C=O \xrightarrow{NH_2-OH} R_2C=N-OH \quad \text{оксим}$$

$$R_2C=O \xrightarrow{NH_2-NH_2} R_2C=N-NH_2 \quad \text{гидразон}$$

$$R_2C=O \xrightarrow{NH_2-NH-C_6H_5} R_2C=N-NH-C_6H_5 \quad \text{фенилгидразон}$$

$$R_2C=O \xrightarrow{NH_2-NH-C(=O)-NH_2} R_2C=N-NH-C(=O)-NH_2 \quad \text{семикарбазон}$$

5.4.5. Альдольная конденсация

Реакциями конденсации называются реакции, при которых происходит образование новых углерод - углеродных связей.

Альдегиды легко вступают в реакции конденсации, кетоны – в более жестких условиях.

При альдольной конденсации оксосоединений одновременно вовлекаются в реакцию а-метиленовая группа (метиленовая группа, соединенная с карбонильной группой) одной молекулы и карбонильная группа второй молекулы:

$$\underset{\text{карбонильная компонента}}{CH_3-\overset{O}{\overset{//}{C}}\diagdown H} + \underset{\text{метиленовая компонента}}{CH_3-\overset{O}{\overset{//}{C}}\diagdown H} \xrightarrow{OH^-/H^+} \underset{\text{альдоль (гидроксиальдегид)}}{CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\overset{O}{\overset{//}{C}}\diagdown H}$$

$$\underset{\text{карбонильная компонента}}{CH_3-\overset{O}{\overset{//}{C}}\diagdown H} + \underset{\text{метиленовая компонента}}{CH_3-\overset{O}{\overset{//}{C}}\diagdown CH_3} \xrightarrow{Ca(OH)_2/H_2SO_4} \underset{\text{кетол (гидроксикетон)}}{CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{O}{\underset{||}{C}}-CH_3}$$

Молекула, карбонильная группа которой участвует в реакции, называется карбонильной компонентой; молекула, метиленовая группа которой участвует в реакции, называется метиленовой компонентой.

В более жестких условиях от продуктов этой реакции отщепляется вода и образуется непредельное оксосоединение:

$$\underset{\text{альдоль}}{CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{H}{\underset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{//}{C}}\diagdown H} \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} \underset{\text{кротоновый альдегид}}{CH_3-CH=CH-\overset{O}{\overset{//}{C}}\diagdown H}$$

$$CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-\underset{H}{\underset{|}{CH}}-\underset{O}{\underset{||}{C}}-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} \underset{\text{4-метил-3-пентен-2-он}}{CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=C-\underset{O}{\underset{||}{C}}-CH_3}$$

Поскольку при конденсации уксусного альдегида сперва образуется альдоль, а затем кротоновый альдегид, сама конденсация получила название альдольно - кротоновой. Название распространено на другие альдегиды и кетоны.

В качестве катализатора в этих реакциях используются кислоты и основания. Механизм альдольно - кротоновой конденсации:

а) катализ щелочью состоит в том, что OH^- отрывает H^+ от α-метиленовой группы оксосоединения, а полученный анион атакует карбонильный углерод другой молекулы:

$$CH_3-CH{=}O + OH^- \xrightarrow{-H_2O} {}^{-}\ddot{C}H_2-CH{=}O$$

$$O{=}HC-\ddot{C}H_2^{-} + CH_3-\overset{\delta+}{C}H{=}O^{\delta-} \longrightarrow O{=}HC-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\ddot{O}:^{-} \xrightarrow[-OH^-]{+H_2O} O{=}HC-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-OH$$

б) при кислотном катализе из одной молекулы образуется катион, вторая молекула подвергается енолизации:

$$CH_3-CH{=}\ddot{O}: + H^+ \longrightarrow CH_3-CH{=}\overset{+}{O}-H \longleftrightarrow CH_3-\overset{+}{C}H-OH$$

$$H-CH_2-CH{=}O \; (-H^+) \longrightarrow CH_2{=}CH-OH$$

$$CH_3-\overset{+}{C}H-OH + CH_2{=}CH-OH \xrightarrow{-H^+} CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH{=}O$$

Конденсации альдольно - кротонового типа могут происходить не только между одинаковыми, но и между разными молекулами оксосоединений. Карбонильной компонентой будет та молекула, карбонильная группа которой активнее, т.е. где больше частичный положительный заряд δ+ углеродного атома группы >C = O, другая молекула, следовательно, будет метиленовой компонентой:

$$CH_3-CH{=}O + CH_3-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{H^+} CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[-2\,H_2O]{H^+}$$

$$\rightarrow CH_3-CH=CH-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3$$

При конденсации двух разных альдегидов образуется смесь продуктов:

O　　　　O　　　　O

//　　　　// OH^-　　　　//

$$CH_3\text{—}\underset{\backslash\atop H}{C} \;+\; CH_3\text{—}CH_2\text{—}\underset{\backslash\atop H}{C} \;\rightarrow\; CH_3\text{—}\underset{OH}{\underset{|}{CH}}\text{—}\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}\text{—}\underset{\backslash\atop H}{C} \;+$$

$$+\; CH_3\text{—}CH_2\text{—}\underset{OH}{\underset{|}{CH}}\text{—}CH_2\text{—}\overset{O\atop /\!/}{\underset{\backslash\atop H}{C}} \;+\; CH_3\text{—}\overset{OH\atop |}{CH}\text{—}CH_2\text{—}\overset{O\atop /\!/}{\underset{\backslash\atop H}{C}} \;+$$

$$+\; CH_3\text{—}CH_2\text{—}\underset{OH}{\underset{|}{CH}}\text{—}\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}\text{—}\overset{O\atop /\!/}{\underset{\backslash\atop H}{C}}$$

5.4.6. Взаимодействие с пятихлористым фосфором

$$CH_3\text{—}\overset{O\atop /\!/}{\underset{\backslash\atop H}{C}} \;+\; PCl_5 \;\rightarrow\; CH_3\text{—}CHCl_2 \;+\; POCl_3$$

$$\overset{CH_3\atop \backslash}{\underset{/\atop CH_3}{C}} = O \;+\; PCl_5 \;\rightarrow\; \overset{CH_3\atop \backslash}{\underset{/\atop CH_3}{C}}Cl_2 + POCl_3$$

Эти дигалоидные соединения, реагируя с водой, способны снова давать исходные альдегиды и кетоны.

5.4.7. Галогенирование в α-положении

$$CH_3\text{—}CH_2\text{—}\overset{O\atop /\!/}{\underset{\backslash\atop H}{C}} + Cl_2 \;\rightarrow\; CH_3\text{—}\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}\text{—}\overset{O\atop /\!/}{\underset{\backslash\atop H}{C}} \;+\; HCl$$

$$CH_3\text{—}CH_2\text{—}\overset{O\atop \|}{C}\text{—}CH_2\text{—}CH_3 + Cl_2 \;\rightarrow\; CH_3\text{—}CH_2\text{—}\overset{O\atop \|}{C}\text{—}CH\text{—}CH_3 \;+\; HCl$$

|
Cl

Альдегиды и кетоны легко хлорируются, бромируются и даже иодируются в α-положении, что связано с подвижностью атомов водорода в α –положении к карбонильной группе. В случае избытка галогена все α-водородные атомы метильной группы могут быть замещены на галоген:

$$CH_3\text{—}\underset{}{\overset{O}{\overset{||}{C}}}\text{—}CH_3 + 3Cl_2 \xrightarrow{H^+ \text{ или } OH^-} CCl_3\text{—}\overset{O}{\overset{||}{C}}\text{—}CH_3 + 3HCl$$

1,1,1-трихлорацетон

1,1,1-трихлорацетон и подобные ему соединения неустойчивы в щелочной среде и тотчас претерпевают галоформное расщепление на соль карбоновой кислоты

$R\text{—}\underset{O}{\underset{||}{C}}\text{—}ONa$ и галоформ:

$$CH_3\text{—}\overset{O}{\overset{||}{C}}\text{—}CCl_3 + NaOH \rightarrow CH_3\text{—}\overset{O}{\overset{||}{C}}\text{—}ONa + CHCl_3$$

хлороформ

5.4.8. Особенности реакций ароматических альдегидов и кетонов

Ароматическими альдегидами и кетонами называются соединения, в которых бензольное кольцо непосредственно связано с карбонильной группой.

Примеры ароматических карбонильных соединений – бензальдегид и ацетофенон

$C_6H_5\text{—}CH{=}O$ (бензальдегид) $\quad C_6H_5\text{—}C(CH_3){=}O$ (ацетофенон)

бензальдегид ацетофенон

Бензольное кольцо уменьшает положительный заряд на карбонильном атоме углерода, поэтому реакции присоединения по связи С = О протекают в более жестких условиях по сравнению с предельными альдегидами и кетонами. Равновесие реакции:

$$C_6H_5\text{—}CH{=}O + HOH \rightleftharpoons C_6H_5\text{—}CH(OH)\text{—}OH$$

сильно сдвинуто в сторону негидратированной формы, содержание гидрата в водном растворе бензальдегида чрезвычайно мало.

Бензальдегид и ацетофенон вступают в реакции по карбонильной группе, аналогичные алифатическим альдегидам и кетонам. Активность ацетофенона в этих реакциях еще меньше

$\delta_1 > \delta_2 > \delta_3 > \delta_4$

При окислении бензальдегида и ацетофенона образуется бензойная кислота:

$$C_6H_5CHO + [O] \longrightarrow C_6H_5COOH$$

$$C_6H_5COCH_3 + 4[O] \longrightarrow C_6H_5COOH + CO_2 + H_2O$$

При восстановлении получают ароматические спирты:

$$C_6H_5CHO + H_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2-OH$$

бензиловый спирт

В реакциях альдольно - кротоновой конденсации бензальдегид выступает только в роли карбонильной компоненты:

$$C_6H_5CHO + CH_3CHO \xrightarrow{H^+} C_6H_5CH(OH)-CH_2-CHO \xrightarrow[-H_2O]{H^+} C_6H_5CH=CH-CHO$$

карбонильная компонента; метиленовая компонента; коричный альдегид

Не только бензольное кольцо влияет на карбонильную группу, но и карбонильная группа — на бензольное кольцо.

Основной тип реакций, характерных для ароматических углеводородов, —электрофильное замещение атомов водорода.

$$C_6H_5CHO \xrightarrow[\Delta\ -HCl]{+Cl_2,\ FeCl_3} \text{м-}ClC_6H_4CHO$$

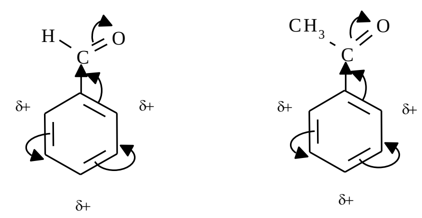
м-хлорбензальдегид

$$C_6H_5CHO \xrightarrow[\Delta\ -H_2O]{+HNO_3,\ H_2SO_4} \text{м-}NO_2C_6H_4CHO$$

м-нитробензальдегид

Ацетильная группа $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$ в молекуле ацетофенона также направляет электрофильную частицу в мета - положение.

Карбонильная группа является электроноакцепторной группой:



Стягивая на себя электроны из бензольного кольца, она уменьшает электронную плотность в кольце и, таким образом, затрудняет атаку электрофильной частицы. Поэтому реакции электрофильного замещения в ароматических альдегидах и кетонах требуют более жестких условий по сравнению с бензолом.

5.4.9. Особенности реакций непредельных альдегидов

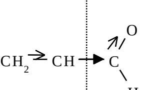
В непредельных карбонильных соединениях двойные связи С = С и С = О могут быть кумулированы (класс соединений – кетены), сопряжены и изолированы. Рассмотрим только альдегиды с сопряженными двойной связью и карбонильной группой на примере акролеина.

$$CH_2=CH-C\begin{matrix}{/\!/}O\\ \diagdown H\end{matrix}$$

Распределение электронной плотности в молекуле акролеина можно изобразить с помощью резонансных структур:

$$CH_2=CH-CH=O \longleftrightarrow \overset{+}{C}H_2-CH=C(\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{:}^-)H$$

-М -эффект



Поскольку альдегидная группа обладает отрицательным индуктивным эффектом –I и отрицательным мезомерным –M, электронная плотность алкеновой группы смещена к атому кислорода карбонильной группы, следовательно, электрофильное присоединение A_E по двойной связи C = C идет с большим трудом. Связь C = C становится более подверженной нуклеофильной атаке по сравнению с изолированной углерод - углеродной двойной связью.

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПО СВЯЗИ C=C

$$CH_2 = CH—C(=O)H + HCl \rightarrow Cl—CH_2—CH_2—C(=O)H$$

Как видно из схемы реакции акролеина с хлороводородом, присоединение идет против правила Марковникова.

По своему механизму эта реакция напоминает процесс 1,4-присоединения у диенов (разд. 4.4.1, ч.II)

1) присоединение протона

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}\ddot{O} + H^+ \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}\overset{+}{O}{-}H \longleftrightarrow CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}H{-}O{-}H \longleftrightarrow \overset{+}{C}H_2{-}CH{=}CH{-}O{-}H$$

2) взаимодействие образовавшегося карбкатиона с хлорид - ионом, лимитирующая стадия:

$$\overset{+}{C}H_2{-}CH{=}CH{-}O{-}H + Cl^- \longrightarrow CH_2(Cl){-}CH{=}CH{-}O{-}H$$

3) переход в более устойчивую форму (таутомерия)

$$CH_2(Cl){-}CH{=}CH{-}OH \rightleftharpoons CH_2(Cl){-}CH_2{-}C(=O)H$$

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПО СВЯЗИ C=O

Не только альдегидная группа влияет на алкеновую связь C = C, но и двойная углеродная связь влияет на альдегидную группу.

Смещение π-электронной плотности по мезомерному эффекту к атому кислорода

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}O$$

уменьшает положительный заряд на карбонильном углероде. Это приводит к тому, что нуклеофильное присоединение по связи C = O затруднено. Оно идет лишь под действием очень активных анионов, например реактивов Гриньяра:

$$CH_2{=}CH{-}\overset{\delta+}{C}H{=}\overset{\delta-}{O} + CH_3MgBr \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}OMgBr \xrightarrow[- Mg(OH)Br]{+ H_2O} CH_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}OH$$

Более слабый нуклеофил будет атаковать удаленный конец сопряженной системы (нуклеофильное присоединение по связи C=C):

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}O + CH_3{-}\ddot{N}H_2 \longrightarrow CH_3{-}NH_2^{+}{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}O^{-} \longrightarrow CH_3{-}NH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}OH \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons CH_3{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}O$$

5.5. Методы получения альдегидов и кетонов

5.5.1. Окисление спиртов

$$R{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{[O]} R{-}C(=O){-}H$$

$$R{-}CH(R'){-}OH \xrightarrow{[O]} R{-}C(R'){=}O \qquad [O] = K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$$

Из спиртов альдегиды и кетоны можно получить дегидрированием, пропуская пары спирта над мелко раздробленной медью

$$R{-}CH_2OH \xrightarrow{Cu} R{-}C(H){=} \; + \; H_2$$

O

5.5.2. Гидратация алкинов в присутствии солей ртути (реакция Кучерова)

```
                                        O
                  Hg2+/H+             //
CH ≡ CH + H2O   →   CH3—C
                          \
                           H
                  Hg2+/H+
R—C ≡ C—H + H2O   →   R—C—CH3
                        ||
                        O
                  Hg2+/H+
R—C ≡ C—R + H2O   →   R—C—CH2—R
                        ||
                        O
```

Альдегид дает только гидратация ацетилена, все другие алкины гидратируются до кетонов.

5.5.3. Озонолиз алкенов (реакция Гарриеса)

```
                                  O
                  O3            //
R—CH = CH—R   →   2 R—C
                        \
                         H
```

5.5.4. Из кислот

Пары кислот пропускают при температуре свыше 300^0С над катализатором — оксидом марганца (II):

```
              MnO
2 R—C—OH   →   R—C—R  +  CO2  +  H2O
    ||            ||
    O             O
```

Этот метод развился из старинного метода Пириа — сухой перегонки кальциевой соли кислоты. В свое время метод сухой перегонки ацетата кальция был единственным промышленным методом получения ацетона:

```
      O
     //
CH3—C
      \
       O
        \
```

$$(CH_3COO)_2Ca \rightarrow CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + CaCO_3$$

5.5.5. Гидролиз дигалогенпроизводных углеводородов

$$CH_3{-}CHCl_2 + 2\,HOH \longrightarrow \left[CH_3{-}CH(OH)_2\right] \xrightarrow{-H_2O} CH_3{-}CHO$$

неустойчивый диол

5.6. Отдельные представители. Применение

Формальдегид – бесцветный газ с резким специфическим запахом; хорошо растворим в воде. 40 %-ный водный раствор формальдегида носит название формалина. Вследствие ядовитости формальдегида для всех организмов, его в виде разбавленных водных растворов применяют в качестве антисептика (обеззараживающего средства), для протравливания посевного материала. Консервирующее действие дыма при копчении продуктов питания (рыба, мясо) объясняют сильным антисептическим действием формальдегида, образующегося в результате неполного сгорания топлива и содержащегося в дыме в небольшом количестве. Формалин используется как консервант и дубильное средство для анатомических препаратов.

Однако в первую очередь он находит применение при производстве фенолформальдегидных и мочевиноформальдегидных смол.

На основе фенолформальдегидных полимеров получают пластмассы - фенопласты, широко применяемые как заменители цветных и черных металлов в электротехнике, машиностроительной, химической промышленности и многих других отраслях техники, а также в производстве предметов домашнего обихода.

В основе образования фенолформальдегидных полимеров лежит реакция поликонденсации фенола или его производных с формальдегидом:

$$\ldots + C_6H_4(OH)\ldots + CH_2{=}O + C_6H_3(OH) + CH_2{=}O + C_6H_4(OH) + \ldots \xrightarrow{H^+ \text{ или } OH^-}$$

$$\longrightarrow \ldots{-}C_6H_3(OH){-}CH_2{-}C_6H_3(OH){-}CH_2{-}C_6H_3(OH){-}\ldots$$

С аммиаком формальдегид дает уротропин.

$$H-CHO \xrightarrow{3\,NH_3} 3\,CH_2(NH_2)(OH) \xrightarrow{-3\,H_2O} (CH_2NH)_3 \xrightarrow[-3\,H_2O,\ -3\,NH_3]{+3\,CH_2(NH_2)(OH)} (CH_2)_6N_4$$

уротропин

Уротропин применяют в качестве диуретика, а также при лечении ревматизма и подагры. Обработка уротропина концентрированной азотной кислотой приводит к получению гексогена (или циклонита) – взрывчатого вещества.

$$(CH_2)_6N_4 \longrightarrow (CH_2NNO_2)_3$$

гексоген

Ацетальдегид — бесцветная жидкость с резким запахом, смешивающаяся во всех отношениях с водой.

При комнатной температуре уксусный альдегид с H_2SO_4 образует паральдегид — жидкость, применявшуюся в качестве снотворного. Если же реакцию проводить при 0^0C, то образуется твердый метальдегид, находящий применение под названием “сухой спирт”:

$$CH_3-CHO \xrightarrow[20^0C]{(H_2SO_4)} (CH_3CHO)_3$$

паральдегид

$$CH_3-CHO \xrightarrow[0^0C]{(H_2SO_4)} (CH_3CHO)_4$$

метальдегид

Основное количество альдегида идет на производство этилового спирта, уксусной кислоты, этилацетата, кротонового альдегида и целого ряда других продуктов.

Бензальдегид – бесцветная жидкость с сильным запахом горького миндаля. Используется как душистое и вкусовое вещество, а также во многих синтезах.

Ацетон – бесцветная жидкость с характерным запахом, хорошо растворимая в воде, Т. кип. $56{,}1^{0}$С.

Ацетон является прекрасным растворителем многих органических веществ и поэтому широко применяется в различных отраслях промышленности (производство искусственного волокна, лекарственных препаратов и др.).

Ацетон является основой для синтеза большого числа соединений.

При сахарном диабете ацетон является аномальным продуктом обмена и выделяется с мочой. Его можно обнаружить в моче с помощью иодоформной реакции.

6. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ называются соединения, содержащие карбоксильную группу

$$-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O-H \end{matrix}$$

Название “карбоновые кислоты” сложилось исторически и происходит от латинского названия угольной кислоты *acidum carbonium*. Часто их называют жирными, так как высшие гомологи впервые были получены из жиров.

6.1. Классификация. Изомерия. Номенклатура

По количеству карбоксильных групп кислоты делят на монокарбоновые, дикарбоновые, трикарбоновые и т.д. По строению углеводородного радикала кислоты подразделяют на:

1) алициклические — циклогексан-1,2-дикарбоновая к-та

2) алифатические — CH_3COOH — уксусная кислота

3) ароматические — бензойная кислота

Название монокарбоновых кислот образуют от названия углеводорода, которым она образована, с добавлением окончания *–овая* и слова “кислота”:

$CH_3—CH_2—COOH$ пропановая кислота

$CH_3—COOH$ этановая кислота

Названия ароматических кислот производят от бензойной кислоты, которая, согласно номенклатуре IUPAC, считается родоначальником ароматических кислот:

бензойная кислота 2-метилбензойная кислота

Названия дикарбоновых кислот производят от названия углеводорода, которым она образована, с добавлением окончания *–диовая* и слова “кислота”:

HOOC-COOH этандиовая кислота

бензол-1,2 - дикарбоновая кислота

Карбоновые кислоты известны с давних времен. Поэтому для многих соединений этого класса утвердились тривиальные названия, связанные с природными объектами, из которых были выделены кислоты: HCOOH муравьиная кислота, C_3H_7COOH масляная кислота, HOOC—COOH щавелевая кислота.

Структурная изомерия карбоновых кислот обусловлена разветвлением углеродного скелета и взаимным расположением заместителя и карбоксильных групп в циклах:

изомеры:

CH_3—CH_2—CH_2—COOH
бутановая кислота

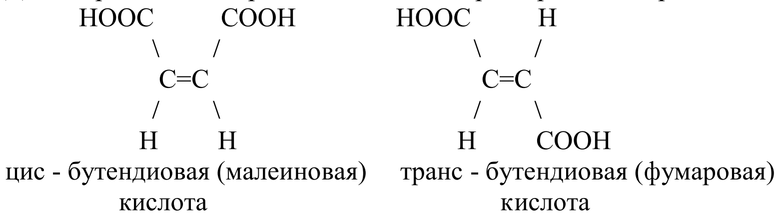
CH_3—CH—COOH
         |
        CH_3
2-метилпропановая кислота

изомеры:

2-метилбензойная кислота

COOH (бензольное кольцо) CH_3
4-метилбензойная кислота

Для непредельных карбоновых кислот характерна цис-, транс-изомерия:

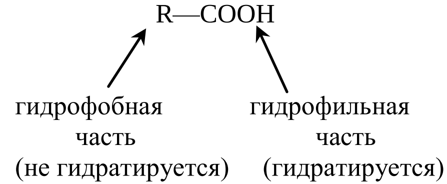


Карбоновым кислотам изомерны сложные эфиры, гидроксиальдегиды и гидроксикетоны.

6.2. Физические свойства

Низшие монокарбоновые кислоты, содержащие до девяти углеродных атомов – бесцветные жидкости, высшие и ароматические кислоты — твердые вещества. Дикарбоновые кислоты также твердые бесцветные вещества.

Первые гомологи алифатических монокарбоновых кислот (муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты) при попадании на слизистые оболочки вызывают ожоги; с водой смешиваются в любых соотношениях. По мере увеличения углеводородного радикала растворимость кислот в воде уменьшается, что связано с увеличением гидрофобной части молекулы:



гидрофобная часть (не гидратируется)   гидрофильная часть (гидратируется)

Монокарбоновые кислоты имеют резкий неприятный запах.

В табл. 9 приведены тривиальные названия и некоторые физико-химические характеристики монокарбоновых кислот:

Таблица 9. Монокарбоновые кислоты

Формула	Тривиальное название	Т. кип.^{0}С	Т. пл.^{0}С	pKa
HCOOH	Муравьиная (метановая)	101	8	3,75
CH_3COOH	Уксусная (этановая)	118	+17	4,76
C_2H_5COOH	Пропионовая (пропановая)	142	–22	4,87
C_3H_7COOH	Масляная (бутановая)	164	–4	4,82
C_4H_9COOH	Валериановая (пентановая)	186	–34	4,86
$C_5H_{11}COOH$	Капроновая (гексановая)	205	–2	4,88
CH_2=CH-COOH	Акриловая (пропеновая)	141	12	4,25
CH_3 H \ / C=C / \ H COOH	Кротоновая (транс-2-бутеновая)	72	18	4,69
C_6H_5COOH	Бензойная	249	122	4,1

Температура кипения кислот выше, чем у спиртов и альдегидов. Это связано с тем, что молекулы кислот более сильно, чем последние, ассоциированы за счет водородных связей. Ассоциаты могут быть линейными и циклическими.

```
          O . . . HO                  H            H            H
         //         \                 |            |            |
  CH3—C              C—CH3            C            C            C
         \          //               // \          // \         // \
          OH . . . O                O   OH . . . O   OH . . . O   OH
```

циклический ассоциат (димер) уксусной кислоты — линейный ассоциат муравьиной кислоты

Водородная связь между молекулами кислот настолько прочная, что даже в газообразном состоянии муравьиная и уксусная кислоты существуют в виде димеров.

6.3. Строение карбоксильной группы

Рассмотрим строение карбоксильной группы, наличием которой обусловлены химические свойства карбоновых кислот. Качественное

отличие карбоксильной группы от других изученных ранее групп состоит в том, что внутри самой группы имеется сопряжение за счет перекрывания р -орбитали кислорода гидроксигруппы с р - орбиталью углерода карбоксильной группы.

Неподеленная пара атома кислорода гидроксильной группы образует единую сопряженную систему с π-электронами связи С = О, в чем проявляется положительный мезомерный эффект ОН — группы

В результате электронная плотность оттягивается от кислорода ОН - группы к атому углерода. Это приводит к двум последствиям.

Во - первых, чтобы компенсировать недостаток электронной плотности, кислород сильнее оттягивает электронную плотность от атома водорода, а это приводит к увеличению кислотных свойств по сравнению со спиртами.

Во - вторых, дефицит электронной плотности на атоме углерода карбоксильной группы становится значительно меньше, чем у альдегидов и кетонов. Это приводит к тому, что кислоты не вступают в реакции нуклеофильного присоединения.

6.4. Химические свойства

6.4.1. Кислотные свойства

Сила карбоновых кислот зависит от стабильности образующегося при диссоциации аниона, а она — от степени делокализации отрицательного заряда.

В карбоксилат-анионе заряд делокализуется по сопряженной системе с участием двух атомов кислорода.

Описание этого явления с помощью резонансных структур показывает, что отрицательный заряд не принадлежит какому-либо одному атому кислорода, а равномерно распределен между ними. Такое строение карбоксилат - аниона доказано с помощью рентгеноструктурного анализа:

$$R-C(=O)-O-H \xrightleftharpoons{-H^+} \left[R-C(=O)-O^- \longleftrightarrow R-C(-O^-)=O \right]$$

резонансные структуры

Карбоксилат-анион можно схематично изобразить следующим образом:

$$R-C\begin{matrix}O^{-1/2}\\ \\ O^{-1/2}\end{matrix}$$

Благодаря полной делокализации отрицательного заряда в карбоксилат — ионе, карбоновые кислоты значительно превосходят по силе спирты и фенолы. Одноосновные карбоновые кислоты — слабые кислоты (слабее фосфорной, но сильнее угольной кислоты.) Сила карбоновых кислот зависит от строения углеводородного радикала и от природы заместителей в них.

Электронодонорные заместители (+I) ослабляют кислотные свойства, электроноакцепторные (–I) — усиливают их:

$CH_3 \rightarrow COOH$	$Cl \leftarrow CH_2 \leftarrow COOH$	$Cl \leftarrow CCl_2 — COOH$ (Cl $\downarrow$ C $\uparrow$ Cl)
уксусная кислота pKa=4,76	хлоруксусная кислота pKa=2,85	трихлоруксусная кислота pKa=0,66

увеличение кислотности →

По мере удаления электроноакцепторной группы (Cl) от карбоксильной группы кислотность уменьшается (–I — эффект быстро затухает по цепи)

$CH_3—CH_2—CH \leftarrow COOH$ pKa=2,84

$\downarrow$ –I

Cl

–I

$Cl \leftarrow CH_2 \leftarrow CH_2 \leftarrow CH_2 \leftarrow COOH$ pKa=4,52

Карбоновые кислоты вступают в те же реакции, что и минеральные: реагируют со щелочами, активными металлами, солями. В результате образуются соли:

$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$

ацетат натрия

$2\ HCOOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2\ HCOONa + H_2O + CO_2$

формиат натрия

$2\ CH_3CH_2COOH + Na \rightarrow 2\ CH_3CH_2COONa + H_2$

пропионат натрия

Соли муравьиной кислоты называются формиатами, а уксусной — ацетатами.

6.4.2. Реакции замещения

Как было рассмотрено выше, на атоме углерода карбоксильной группы имеется частично положительный заряд, поэтому атом углерода может подвергаться нуклеофильной атаке, в результате которой группа OH будет замещаться на другие группы.

Гидроксил — плохая уходящая группа, реакции замещения проводят в кислой среде, для того чтобы превратить плохую уходящую группу OH^- в молекулу воды.

6.4.2.1. Реакция этерификации

Реакция этерификации – это взаимодействие кислот со спиртами с образованием сложных эфиров:

$$C_6H_5-C(=O)-OH + H-O-C_2H_5 \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} C_6H_5-C(=O)-O-C_2H_5 + H_2O$$

Реакция этерификации протекает по механизму присоединения – отщепления.

1-я стадия: активация электрофильного центра, за счет присоединения протона

$$C_6H_5-C(=\ddot{O}:)-OH + H^+ \longrightarrow C_6H_5-C(=O^+-H)-OH \longleftrightarrow C_6H_5-C^+(OH)-OH$$

В результате дефицит электронной плотности на атоме углерода увеличивается.

2-я стадия: нуклеофильное присоединение спирта

$$C_6H_5-C^+(OH)-OH + C_2H_5\ddot{O}H \longrightarrow C_6H_5-C(OH)(OH)-O^+(H)-C_2H_5 \xrightarrow{\sim H^+} C_6H_5-C(OH)(O^+H_2)-O-C_2H_5$$

3-я стадия: отщепление молекулы воды

$$C_6H_5-C(OH)(O^+H_2)-O-C_2H_5 \xrightarrow[-H_2O]{} C_6H_5-C(=O^+-H)-O-C_2H_5 \xrightarrow[-H^+]{} C_6H_5-C(=O)-O-C_2H_5$$

Реакция этерификации обратима. Обратная реакция называется кислотным гидролизом. Чтобы сместить равновесие в сторону сложного эфира, необходимо удалять из реакционной смеси один из продуктов реакции.

6.4.2.2. Образование галогенангидридов кислот

Галогенангидриды кислот $R-C(=O)-Г$ образуются при взаимодействии кислот с галогенидами фосфора или с тионилхлоридом. В этих реакциях гидроксильная группа кислоты замещается на галогенид - ион:

$$C_6H_5COOH + PCl_5 \longrightarrow C_6H_5C(=O)Cl + POCl_3$$

хлорангидрид бензойной кислоты, или бензоилхлорид

$$CH_3COOH + SOCl_2 \rightarrow CH_3-C(=O)-Cl + SO_2 + HCl$$

тионил-хлорид

хлорангидрид уксусной кислоты, или ацетилхлорид

6.4.2.3. О б р а з о в а н и е а н г и д р и д о в к и с л о т

Ангидриды кислот образуются при действии на кислоты оксида фосфора(V):

$$2\,CH_3-C(=O)-OH + P_2O_5 \longrightarrow (CH_3-C(=O))_2O + 2HPO_3$$

Ангидриды можно также получить взаимодействием натриевых солей карбоновых кислот с хлорангидридами:

$$CH_3-C(=O)-Cl + CH_3-C(=O)-ONa \longrightarrow (CH_3-C(=O))_2O + NaCl$$

Уксусный ангидрид применяется для получения искусственных волокон (ацетатного шелка и др.). Уксусный ангидрид – это бесцветная жидкость, не смешивающаяся с водой, с резким запахом. Т. кип. = 140^0С. Холодной водой медленно гидролизуется в уксусную кислоту.

6.4.2.4. Образование амидов кислот

Амиды кислот образуются при взаимодействии карбоновых кислот с аммиаком. Промежуточный продукт — аммонийная соль карбоновой кислоты — при нагревании отщепляет воду с образованием амида:

$$CH_3—C(=O)OH + NH_3 \rightleftarrows CH_3—C(=O)ONH_4 \xrightarrow{\Delta} CH_3—C(=O)NH_2 + H_2O$$

ацетат аммония; ацетамид, или амид уксусной кислоты

6.4.2.5. Функциональные производные карбоновых кислот

В результате реакции замещения получаются функциональные производные карбоновых кислот, общая формула которых

$$R—C(=O)—X$$

, где X = Г — галогенангидриды, —O—R — сложные эфиры,

$$—O—C(=O)—R$$

— ангидриды, $—NH_2$ — амиды

Все функциональные производные способны гидролизоваться с образованием карбоновых кислот.

$$R—C(=O)X + H_2O \rightarrow R—C(=O)OH + HX$$

\ \
X OH

Функциональные производные карбоновых кислот могут вступать в реакции нуклеофильного замещения по механизму присоединения – отщепления:

```
       O            A_N             O⁻            E
      //        присоединение       |         отщепление
R—C  +  Nu⁻        →         [ R—C—Nu ]         →
      \  нуклеофил                   |
       X                             X
        O
       //
→  R—C  +  X⁻
       \
        Nu
```

```
                O
               //
Частица R—C  называется ацил.
               \
```

Примеры ацилов:

```
        O             O
       //            //
$CH_3$—C         H—C
        \             \
   ацетил        формил        бензоил
```

При взаимодействии карбоновых кислот или их функциональных производных с другими органическими соединениями в их состав вводятся ацилы. Поэтому такие реакции называются ацилированием.

6.4.3. Реакции с участием радикалов кислот

Радикалы, входящие в состав карбоновых кислот, проявляют типичные химические свойства, соответствующие их природе. Насыщенные и ароматические радикалы вступают в реакции замещения, ненасыщенные – в реакции присоединения.

Но все же эти реакции имеют некоторые особенности, обусловленные наличием карбоксильной группы.

6.4.3.1. Реакция бромирования (Гелля – Фольгарда – Зелинского)

$$
\begin{array}{l}
CH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_3 \\
\ \backslash \qquad \alpha \quad -I \qquad\qquad\qquad \text{P красный} \ \backslash \\
\ \ CH—CH\rightarrow COOH + Br_2 \quad \rightarrow \quad CH—CH—COOH \ + \ HBr \\
\ / \qquad \uparrow \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad / \qquad | \\
CH_3 \quad H \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_3 \quad Br
\end{array}
$$

Даже если в молекуле есть третичный атом углерода, замещение происходит в α-положении (т.е. у углеродного атома, соединенного с карбоксильной группой). Такое течение реакции объясняется появлением С–Н кислотного центра у α-углеродного атома под действием –I — эффекта карбоксильной группы.

6.4.3.2. Р е а к ц и и п р и с о е д и н е н и я

Если группа —СООН находится непосредственно у атома углерода с двойной связью R—CH = CH→COOH, то она выступает в роли электроноакцептора (за счет –I и –М — эффектов) и оттягивает на себя электронную плотность кратной связи. Это приводит к снижению реакционной способности двойной связи в реакциях присоединения и к протеканию их ***против*** правила Марковникова:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\qquad O \\
\qquad\qquad\quad // \\
CH_2 = CH\rightarrow C \ + \ HBr \quad \rightarrow \quad CH_2—CH—COOH \\
\qquad\qquad\qquad \backslash \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\ | \\
\qquad\qquad\qquad OH \qquad\qquad\qquad Br \quad H
\end{array}
$$

акриловая кислота 3 - бромпропановая кислота

6.4.3.3.Р е а к ц и и з а м е щ е н и я в а р о м а т и ч е с к и х к и с л о т а х

Группа —СООН проявляет –I и –М — эффекты в отношении бензольного кольца. Она оттягивает электронную плотность от бензольного ядра, дезактивируя его. Электрофильная атака направляется в мета - положение (ориентация второго рода).

$C_6H_5COOH + HNO_3 \rightarrow$ COOH / NO_2 (мета)

COOH + HNO_3 → COOH, NO_2

м-нитробензойная кислота

6.4.4. Реакции декарбоксилирования

При нагревании твердых ароматических кислот с щелочами происходит отщепление карбоксильной группы — декарбоксилирование.

$$C_6H_5COOH + 2\,NaOH \longrightarrow C_6H_6 + Na_2CO_3 + H_2O$$

У алифатических кислот карбоксильная группа теряется при более высоких температурах.

$$\underset{\text{тв.}}{CH_3COONa} + \underset{\text{тв.}}{NaOH} \xrightarrow{\Delta} CH_4\uparrow + Na_2CO_3$$

При введении в молекулу кислоты электроноакцепторных заместителей способность к реакциям декарбоксилирования возрастает. Роль электроноакцептора может сыграть вторая группа —COOH, поэтому у дикарбоновых кислот реакции декарбоксилирования протекают легче.

6.5. Методы получения

6.5.1. Окисление первичных спиртов и альдегидов

Атом углерода в кислоте находится в более окисленном состоянии, чем в спиртах и альдегидах, поэтому кислоты можно получить окислением спиртов и альдегидов:

$$R{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{[O]} R{-}C\begin{smallmatrix}{/\!/}O\\ \backslash H\end{smallmatrix} \xrightarrow{[O]} R{-}C\begin{smallmatrix}{/\!/}O\\ \backslash OH\end{smallmatrix}$$

В качестве окислителя можно использовать растворы перманганата калия, бихромата калия, азотной кислоты и др. Окисление протекает в сравнительно мягких условиях.

Так, 1-пентанол окисляется в валериановую кислоту перманганатом калия в щелочной среде при комнатной температуре:

$$н\text{-}C_5H_{11}OH + 4KMnO_4 + 4KOH \rightarrow н\text{-}C_4H_9COOH + 4K_2MnO_4 + 3H_2O$$

6.5.2. Из гомологов бензола

При окислении толуола, этилбензола и других гомологов бензола получаются ароматические кислоты:

$$C_6H_5CH_3 + 6\,KMnO_4 + 6\,KOH \longrightarrow C_6H_5COOH + 6\,K_2MnO_4 + 4\,H_2O$$

В промышленности в качестве окислителя используется кислород воздуха.

6.5.3. Из алканов

Природные алканы окисляются кислородом в присутствии катализатора с образованием смеси карбоновых кислот.

$$R—CH_2—CH_2—R` \xrightarrow[Mn]{O_2,\ 200^0C} R—COOH + R`COOH$$

Этим методом в промышленности получают как высшие, так и низшие кислоты, используя в качестве сырья нефтяные фракции и газы крекинга.

6.5.4. Окисление непредельных углеводородов

R—CH=CH—R` + [O] → R—COOH + R`—COOH

R—C ≡ C—R` + [O] → R—COOH + R`—COOH

6.5.5. Гидролиз сложных эфиров, амидов, галогенангидридов, ангидридов и нитрилов карбоновых кислот

```
       O
      //
R—C   +   H2O  →  R—COOH  +  HX,    где X = H , Г, R—C—O— , OR
      \                                              ||
       X                                             O
```

Нитрилы получают из галогенопроизводных:

R—Br + NaCN → R—CN + NaBr

Нитрилы легко гидролизуются с образованием карбоновых кислот:

R—C ≡ N + 2 H_2O → R—COOH + NH_3

6.6. Дикарбоновые кислоты

6.6.1. Физические свойства

Дикарбоновые кислоты — бесцветные твердые вещества. В табл. 10 приведены названия и физико-химические характеристики некоторых дикарбоновых кислот.

Таблица 10. Дикарбоновые кислоты

Формула	Название	Т. пл. ^0C	pK_1
HOOC—COOH	Щавелевая (этандиовая)	190	1,27
$HOOC—CH_2—COOH$	Малоновая (пропандиовая)	136	2,86
$HOOC — (CH_2)_2—COOH$	Янтарная (бутандиовая)	185	4,21
$HOOC— (CH_2)_3—COOH$	Глутаровая (пентандиовая)	98	4,34
$HOOC— (CH_2)_4—COOH$	Адипиновая (гександиовая)	153	4,41
HOOC COOH \ / C = C / \ H H	Малеиновая (цис – бутендиовая)	138	1,92
HOOC H \ / C = C / \ H COOH	Фумаровая (транс – бутендиовая)	287	3,02
COOH COOH	Фталевая (бензол-1,2-дикарбоновая)	208	2,53

6.6.2. Химические свойства

Для дикарбоновых кислот характерны те же свойства, что и для монокарбоновых, но есть и специфические свойства.

6.6.2.1. Кислотные свойства

Дикарбоновые кислоты более сильные, чем соответствующие монокарбоновые кислоты. Например,

pKa CH_3COOH = 4,76 pKa HOOC—COOH = 1,27

Это связано с тем, что введение дополнительной карбоксильной группы (электроноакцептора) приводит к стягиванию электронной плотности от первой карбоксильной группы, а следовательно, и от атома водорода:

O

```
         //
HOOC←C
         \
          O←H
```

По мере удаления карбоксильных групп друг от друга их взаимное влияние уменьшается, и кислотность падает.

Дикарбоновые кислоты являются двухосновными и образуют два ряда солей — кислые и средние, например щавелевая кислота дает гидрооксалаты и оксалаты.

```
     O      O           O      O
      \\    //           \\    //
       C—C                C—C
      /    \             /    \
    KO      OH         KO      OK
 гидрооксалат калия    оксалат калия
```

6.6.2.2. Реакции нуклеофильного замещения

Дикарбоновые кислоты вступают в реакции этерификации, продуктами которых являются моно- и дизамещенные сложные эфиры:

```
                                        O       O
                                         \\    //
                                   ┌──→   C——C
                                   │     /    \
                                   │   HO      OC2H5
HOOC—COOH + C2H5OH ────────────────┤  моноэтиловый эфир щавелевой кислоты
                                   │    O       O
                                   │     \\    //
                                   └──→   C——C
                                         /    \
                                    C2H5O      OC2H5
                                  диэтиловый эфир щавелевой кислоты
```

Из-за высокой кислотности щавелевой кислоты ее сложные эфиры получаются без применения кислотных катализаторов.

6.6.2.3. Специфические реакции дикарбоновых кислот

Щавелевая и муравьиная кислота при нагревании легко декарбоксилируются:

```
   O    O                  O
   \\    //  200°C          //
    C—C    →   CO2 + H—C
   /    \                   \
 HO      OH                  OH
щавелевая кислота   муравьиная кислота
```

$$HOOC—CH_2—COOH \xrightarrow{150^0C} CO_2 + CH_3COOH$$

малоновая кислота уксусная кислота

По мере удаления карбоксильных групп ослабляется их взаимное влияние, затухает отрицательный индуктивный эффект и уменьшается способность к декарбоксилированию. Поэтому янтарная и глутаровая кислоты при нагревании не декарбоксилируются, а теряют воду и образуют циклические ангидриды. Такой ход реакции обусловлен устойчивостью пяти- или шестичленного цикла.

$$\text{янтарная кислота} \xrightarrow{220\text{-}230^0C} \text{янтарный ангидрид} + H_2O$$

янтарная кислота янтарный ангидрид

$$\text{глутаровая кислота} \xrightarrow{\Delta} \text{глутаровый ангидрид} + H_2O$$

глутаровая кислота глутаровый ангидрид

6.7. Отдельные представители

Муравьиная кислота HCOOH — бесцветная жидкость с резким запахом, содержится в выделениях муравьев. Соли и сложные эфиры муравьиной кислоты называются формиатами. В структуре муравьиной кислоты имеется альдегидная группа, поэтому она проявляет восстановительные свойства и в реакциях органического синтеза используется в качестве восстановителя.

Муравьиная кислота вступает в реакцию «серебряного зеркала»:

$$H—C(=O)—OH + Ag_2O \xrightarrow{NH_3} H—O—C(=O)—OH + 2\,Ag$$

$$H—O—C(=O)—OH \rightarrow CO_2 + H_2O$$

С помощью этой реакции можно отличить муравьиную кислоту от других кислот.

При действии на муравьиную кислоту концентрированной серной кислотой происходит дегидратация:

H_2SO_4

$HCOOH \rightarrow CO + H_2O$

Получают муравьиную кислоту взаимодействием угарного газа со щелочью

$$CO + NaOH \xrightarrow{p,\Delta} HCOONa \xrightarrow{H_2SO_4(p)} HCOOH$$

Разработан более экономичный способ получения муравьиной кислоты: метанол реагирует с оксидом углерода (II) с образованием метилформиата:

$CH_3OH + CO \rightarrow HCOOCH_3$,

эфир подвергается гидролизу:

$$HCOOCH_3 + H_2O \rightleftarrows HCOOH + CH_3OH$$

Применяется муравьиная кислота в кожевенном деле (дубление кож), текстильной промышленности (как протрава при крашении), для получения сложных эфиров, используемых в парфюмерии, и в качестве растворителя. В медицине эта кислота применяется для растираний при ревматизме в виде 1,25%-го спиртового раствора, известного под названием муравьиного спирта (название историческое; это лекарство когда-то готовили, настаивая муравьев на спирту).

Уксусная кислота CH_3COOH — бесцветная жидкость с резким запахом. Известна с глубокой древности. Ее 3–6 %–е растворы (столовый уксус) используют как вкусовую приправу и консервант. 70 %–я уксусная кислота называется уксусной эссенцией.

Консервирующее действие уксусной кислоты связано с тем, что создаваемая ею кислая среда подавляет развитие гнилостных бактерий и плесневых грибков. Уксусная кислота широко распространена в природе. Содержится в растениях, моче, поте, желчи, коже животных.

Уксусная кислота “замерзает” при 16^0C, ее кристаллы по внешнему виду напоминают лед, поэтому 100% –ю уксусную кислоту называют ледяной.

Соли и эфиры уксусной кислоты называют ацетатами. В промышленности уксусную кислоту получают каталитическим окислением н-бутана кислородом воздуха:

$$2\ CH_2—CH_2 \,\vdots\, CH_2—CH_3 + 5\ O_2 \xrightarrow{\Delta,\ кат} 4\ CH_3—COOH + 2\ H_2O$$

Другим способом является гидратация ацетилена с последующим окислением:

$$C_2H_2 + H_2O \xrightarrow[H^+]{Hg^{2+}} CH_3—C\begin{matrix}/\!/O \\ \backslash H\end{matrix} \xrightarrow[кат]{O_2} CH_3—C\begin{matrix}/\!/O \\ \backslash OH\end{matrix}$$

Пищевую уксусную кислоту получают при микробиологическом окислении этанола (уксуснокислое брожение).

Уксусную кислоту также применяют для получения искусственных волокон на основе целлюлозы. Эфиры уксусной кислоты применяются в качестве растворителей лаков и красок.

Изовалериановая кислота $CH_3–CH(CH_3)–CH_2COOH$ ***(3-метилбутановая)***

— содержится в корнях валерианы и придает им своеобразный запах. Применяется для получения метилового эфира изовалериановой кислоты, входящего в состав валидола.

Метакриловая кислота $CH_2=C(CH_3)–COOH$ ***(2-метилпропеновая)***

— бесцветная жидкость, Т. кип. = 160,5^{0}C; Т. кип. = 16^{0}C. Метиловый эфир метакриловой кислоты при полимеризации дает полиметилметакрилат (плексиглас, или оргстекло):

$$n\ CH_2=C(CH_3)COOCH_3 \rightarrow (—CH_2—C(CH_3)(COOCH_3)—)_n$$

метилметакрилат → ПММА (полиметилметакрилат, или оргстекло)

Бензойная кислота C_6H_5COOH — бесцветное твердое вещество. Широко распространена в природе, содержится в растительных смолах, в ягодах семейства брусничных (клюква, брусника, черника)

Соли и эфиры бензойной кислоты — бензоаты.

В промышленности бензойную кислоту получают окислением толуола кислородом воздуха в присутствии катализаторов — солей кобальта или оксида ванадия (V):

$$C_6H_5CH_3 + 3/2\ O_2 \xrightarrow{V_2O_5} C_6H_5COOH + H_2O$$

Бензойная кислота применяется для производства лекарственных веществ, душистых веществ и красителей. Она сама и ее соли являются прекрасными консервантами пищевых продуктов. Бензоат натрия используется в фармацевтике как отхаркивающее средство.

Щавелевая кислота HOOC—COOH — бесцветное кристаллическое вещество. Растворима в воде. Широко распространена в растительном

мире. В виде солей содержится в листьях щавеля, ревеня. Соли и сложные эфиры щавелевой кислоты называются оксалатами. В промышленности ее получают из формиата натрия:

$$\begin{matrix} H\text{—}COONa \\ H\text{—}COONa \end{matrix} \xrightarrow{\Delta} \begin{matrix} COONa \\ | \\ COONa \end{matrix} + H_2$$

оксалат натрия

$$\begin{matrix} COONa \\ | \\ COONa \end{matrix} + 2\,HCl \rightarrow \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2\,NaCl$$

Щавелевая кислота проявляет восстановительные свойства: в кислом растворе окисляется перманганатом калия до углекислого газа и воды:

$$5HOOC\text{—}COOH + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 10CO_2 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

На восстановительных свойствах щавелевой кислоты основан способ удаления буро - коричневых пятен от перманганата и удаления ржавчины.

При нагревании в присутствии серной кислоты сначала происходит декарбоксилирование щавелевой кислоты, а затем разложение образовавшейся муравьиной кислоты:

$$HOOC\text{—}COOH \xrightarrow{\Delta} H\text{—}C\begin{matrix} /\!/O \\ \backslash OH \end{matrix} \rightarrow H_2O + CO$$

Качественной реакцией на щавелевую кислоту и ее соли является взаимодействие с растворимой солью кальция. Образуется нерастворимый оксалат кальция:

$$NaOOC\text{—}COONa + CaCl_2 \rightarrow Ca(COO)_2 + 2\,NaCl$$

оксалат кальция

Малоновая кислота HOOC—CH₂—COOH — содержится в соке сахарной свеклы. В промышленности получается из монохлоруксусной кислоты через промежуточную стадию — образование циануксусной кислоты, которая гидролизуется в малоновую.

$$ClCH_2\text{—}COOH + NaCN \xrightarrow{-NaCl} N \equiv C\text{—}CH_2\text{—}COOH \xrightarrow{H_2O,\ H^+}$$

хлоруксусная кислота цианид натрия $-NH_3$

$\rightarrow$ HOOC—CH_2—COOH

Большое применение находит диэтиловый эфир малоновой кислоты (малоновый эфир), который широко применяется для синтеза карбоновых кислот. Из малонового эфира получают барбитураты:

барбитал (веронал) люминал (фенобарбитал)

Янтарная кислота HOOC—CH_2—CH_2—COOH — впервые была выделена из продуктов сухой перегонки янтаря. Соли и эфиры янтарной кислоты — сукцинаты (от лат. *succinum* — янтарь). Янтарная кислота — промежуточный продукт биологического распада белков, жиров, углеводов.

Адипиновая кислота HOOC—$(CH_2)_4$— COOH — в промышленности получается при окислении циклогексанола 50%-ной HNO_3 в присутствии Cu — V - катализатора.

$$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} \xrightarrow[85^0C]{HNO_3} HOOC-(CH_2)_4-COOH$$

Большое количество кислоты идет на изготовление нейлона.

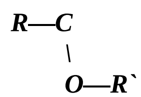
Используется также для удаления накипи с эмалированной посуды. Она реагирует с карбонатами кальция и магния (накипью), переводя их в растворимые соли, и в то же время не портит эмаль, как сильные минеральные кислоты.

7. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ — это функциональные производные карбоновых кислот, имеющих общую формулу:

O

//



7.1. Номенклатура

Название сложных эфиров образуется от названия радикала (который замещает атом водорода в кислоте, образовавшей сложный эфир), к которому добавляется название кислотного остатка:

```
       O
      //
CH3—C      метилацетат, или уксусно-метиловый эфир
      \
       O—CH3
```

```
       O
      //
C6H5—C     этилбензоат, или бензойно-этиловый эфир
      \
       O—C2H5
```

Другой способ заключается в перечислении названий кислоты и спирта, которыми образован эфир, с добавлением слова “эфир”.

7.2. Физические свойства

Сложные эфиры низших карбоновых кислот и простейших спиртов — жидкости с освежающим фруктовым запахом. Они употребляются для отдушки напитков. Температура кипения эфиров ниже, чем у спиртов и кислот, которыми они образованы, хотя их молекулярная масса значительно больше:

```
                 O
                //
Т. кип. CH3—C       =     77°C
                \
                 O—C2H5
```

Т. кип. CH_3COOH = 118^0C; Т. кип. C_2H_5OH = 78^0C.

Низкие температуры кипения сложных эфиров указывают на слабое взаимодействие между молекулами. В отличие от спиртов и кислот, молекулы сложных эфиров не ассоциированы за счет водородных связей, так как в их молекулах нет связи О—Н, а связи С—Н малополярны. Эфиры легче воды.

7.3. Химические свойства

В молекулах эфиров есть электрофильный центр — атом углерода с частично положительным зарядом:

$$R-\overset{\delta+}{C}(=\overset{\delta-}{O})-O-R'$$

поэтому он может подвергаться атаке нуклеофилом. Эфиры вступают в реакции замещения по механизму присоединения — отщепления. В общем виде схему протекания этих реакций можно изобразить следующим образом:

$$R-C(=O)-OR' + :Nu^- \xrightarrow{\text{присоединение}} [R-C(-O^-)(-Nu)-OR'] \xrightarrow{\text{отщепление}} R-C(=O)-Nu + OR'^-$$

7.3.1. Гидролиз

Гидролиз сложных эфиров бывает двух типов: кислотный (1) и щелочной(2).

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \overset{H^+}{\rightleftarrows} CH_3COOH + C_2H_5OH \quad (1)$$

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH \quad (2)$$

При ***кислотном гидролизе*** роль нуклеофила выполняет молекула воды, ионы водорода нужны для активации электрофильного центра.

Реакция протекает в несколько стадий.

1. Присоединение протона.

$$CH_3-\overset{\delta+}{C}(=\overset{\delta-}{O}:)-O-CH_3 + H^+ \longrightarrow CH_3-C(=\overset{+}{O}-H)-O-CH_3 \longleftrightarrow CH_3-\overset{+}{C}(-O-H)-O-CH_3$$

В результате этой стадии увеличивается дефицит электронной плотности на атоме углерода карбонильной группы.

2. Нуклеофильное присоединение молекулы воды.

$$CH_3-\overset{+}{C}(-O-H)-O-CH_3 + H_2\ddot{O}: \rightleftarrows CH_3-C(OH)(\overset{+}{O}H_2)-\ddot{O}-CH_3 \overset{\sim H^+}{\rightleftarrows} CH_3-C(OH)_2-\overset{+}{O}(H)-CH_3$$

3. Отщепление молекулы спирта.

$$CH_3-C(OH)_2-\overset{+}{O}(H)-CH_3 \rightleftarrows CH_3-\overset{+}{C}(OH)_2 + CH_3OH$$

4. Возврат катализатора (депротонирование).

$$CH_3-\overset{+}{C}(OH)-O-H \rightleftharpoons CH_3-C(=O)-OH + H^+$$

В итоге уравнение реакции выглядит так:

$$CH_3-C(=O)-O-CH_3 + H_2O \overset{H_2SO_4,\ \Delta}{\rightleftarrows} CH_3-C(=O)-OH + CH_3OH$$

В результате кислотного гидролиза сложного эфира образуется карбоновая кислота и спирт. Кислотный гидролиз является обратимым, в реакционной смеси всегда имеется и спирт, и кислота, и эфир. Если необходимо провести реакцию необратимо используют щелочной гидролиз.

Щелочной гидролиз, или омыление, — это взаимодействие сложного эфира со щелочью с образованием соли и спирта:

$$CH_3-C(=O)-O-CH_3 + KOH \rightarrow CH_3-C(=O)-OK + CH_3OH$$

В отличие от кислотного гидролиза, щелочной гидролиз необратим, так как ацетат - ион, будучи отрицательной частицей, не может выступать в роли электрофила и подвергаться нуклеофильной атаке со стороны спирта. При щелочном гидролизе щелочь является реагентом, т.е. расходуется в количествах, стехиометрически необходимых для реакции.

Механизм реакции:

$$CH_3-C(=O)-OCH_3 + :\ddot{O}H^- \xrightarrow{\text{присоединение}} CH_3-C(-\ddot{O}:^-)(OH)-OCH_3 \xrightarrow{\text{отщепление}} CH_3-C(=O)-OH + CH_3OH$$

7.3.2. Переэтерификация спиртами

В кислой среде сложные эфиры могут реагировать со спиртами с образованием новых сложных эфиров:

$$C_2H_5-C(=O) + CH_3OH \overset{H^+}{\rightleftarrows} C_2H_5-C(=O) + C_2H_5OH$$

\ \
O—C_2H_5 O—CH_3
этилпропионат метилпропионат

Реакция протекает по механизму кислотного гидролиза.

7.4. Методы получения сложных эфиров

Важнейшим способом получения сложных эфиров является реакция этерификации — взаимодействие кислоты и спирта в кислой среде, механизм которой подробно рассмотрен в разд. 6.4.2.1.

$$R{-}COOH + R`OH \overset{H^+}{\rightleftarrows} R{-}C(=O){-}OR` + H_2O$$

Кроме того, сложные эфиры можно получить из других функциональных производных кислот (ангидридов, галоидангидридов) при их взаимодействии со спиртами:

$$(R{-}C(=O))_2O + R`OH \rightarrow R{-}C(=O){-}O{-}R` + R{-}C(=O){-}OH$$

ангидрид спирт сложный эфир кислота

$$R{-}C(=O){-}Cl + R`OH \rightarrow R{-}C(=O){-}OR` + HCl$$

хлорангидрид спирт сложный эфир хлороводород

7.5. Применение

Сложные эфиры низших карбоновых кислот и простейших спиртов, например изоамилацетат, употребляются для отдушки напитков, так как имеют приятный фруктовый запах. Многие эфиры (этилацетат,

бутилацетат, изоамилацетат) широко применяются в технике как растворители, особенно для лаков.

8. ЖИРЫ

Природные жиры представляют собой сложную смесь органических веществ, на 80 % состоящую из триацилглицеридов — полных сложных эфиров, образованных глицерином и высшими жирными кислотами.

Триацилглицериды, являющиеся основным компонентом природных жиров, принято для краткости называть жирами.

8.1. Химический состав и строение жиров

Жиры подразделяются на животные и растительные (растительные масла). Общая формула жиров:

$$
\begin{array}{l}
CH_2-O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-R_1 \\
| \\
CH-O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-R_2 \\
| \\
CH_2-O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-R_3
\end{array}
$$

где R_1, R_2, R_3 — углеводородные радикалы, содержащие обычно 13 — 17 атомов углерода.

В состав животных жиров входят преимущественно насыщенные радикалы C_nH_{2n+1}, а в состав растительных масел — непредельные радикалы, содержащие кратные связи: C_nH_{2n-1}, C_nH_{2n-3} и др. Строение жиров было установлено еще в начале 19 в. по продуктам их гидролиза. Нагревая жир с оксидом свинца, Шеврель получил смесь высших карбоновых кислот и глицерин. На основании этого был сделан вывод о том, что жиры — сложные эфиры глицерина и карбоновых кислот.

Впоследствии химическое строение жиров было подтверждено Бертло (1854), который синтезировал жироподобное вещество из глицерина и смеси кислот.

Помимо триацилглицеридов, в природных жирах всегда есть от 5 до 20% примесей: свободных кислот, моно- и диацилглицеридов, витаминов, фосфатидов и других веществ.

Свойства жиров существенно зависят от строения жирных кислот, остатки которых входят в состав жира. Жирные кислоты содержат от 10 до 22 атомов углерода. Как правило число атомов углерода — четное. Наиболее часто оно составляет 16 или 18, причем углеводородная цепь неразветвлена.

Приведем перечень кислот, наиболее часто встречающихся в жирах:

Насыщенные кислоты:

$C_{13}H_{27}COOH$ миристиновая кислота; Т. кип. = 54^{0}С;

$C_{15}H_{31}COOH$ пальмитиновая кислота; Т. кип. = 63^{0}С;

$C_{17}H_{35}COOH$ стеариновая кислота; Т. кип. = 70^{0}С.

Ненасыщенные кислоты:

$C_{17}H_{33}COOH$ олеиновая кислота, Т. кип. = 14^{0}С,

структурная формула: CH_3-$(CH_2)_7$- CH = CH -$(CH_2)_7$- COOH;

$C_{17}H_{31}COOH$ линолевая кислота, Т. кип. = –5^{0}С,

структурная формула: CH_3-$(CH_2)_4$-CH=CH-CH_2-CH=CH-$(CH_2)_7$-COOH;

$C_{17}H_{29}COOH$ линоленовая кислота, Т. кип. = –11^{0}С,

структурная формула:

CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-$(CH_2)_7$-COOH.

Насыщенные кислоты имеют зигзагообразную конформацию, поэтому их молекулы плотно укладываются друг относительно друга, дисперсионное взаимодействие между молекулами велико. Вследствие этого насыщенные кислоты при нормальных условиях являются твердыми веществами. Ненасыщенные кислоты содержат от одной до трех двойных связей, все имеют цис - конформацию:

```
                  H     H
                   \   /
                   C = C
                   /   \
H3C—(CH2)6—CH2         CH2— (CH2)6—COOH
```

Благодаря такому “клешневидному” строению кислот их молекулы не могут вплотную приблизиться друг к другу; межмолекулярное взаимодействие между ними мало. Поэтому при нормальных условиях ненасыщенные кислоты — жидкости. Чем больше степень ненасыщенности, тем ниже температура кипения кислот.

Ненасыщенные кислоты, в отличие от насыщенных, не синтезируются непосредственно в организме человека, их необходимо получать с пищей (растительные масла).

8.2. Физические свойства жиров

Животные жиры, в состав которых входят в основном насыщенные твердые кислоты, являются твердыми веществами (кроме рыбьего жира), а растительные масла, содержащие жидкие непредельные кислоты — в основном жидкие вещества. У жиров нет строго определенной температуры плавления — это смесь веществ. Принято говорить о температуре застывания жиров. Чем больше непредельных кислот входит в состав жиров, тем ниже температура их застывания (табл. 11).

Таблица 11. Жирно - кислотный состав жиров

ЖИР	Кислоты, %		Температура Застывания, ^0C
	Насыщенные	Ненасыщенные	
Животные жиры			
Свиной	48	52	22...32
Тресковый	16	84	–15...–20
Молочный	60	40	18…23
Растительные масла	8 – 10	90 – 92	–16...–18
Подсолнечное	8 – 14	86 – 92	–2…–6
Оливковое	2 – 6	94 – 98	–10...–21
Миндальное			

Как видно из табл. 11, строгой границы между животными и растительными жирами по составу кислот нет.

Жиры практически нерастворимы в воде, умеренно растворимы в спирте и хорошо растворимы во многих неполярных и малополярных органических растворителях — эфире, бензоле, хлороформе, бензине.

8.3. Химические свойства жиров

Жиры — это сложные эфиры, поэтому они вступают во все характерные для них реакции.

8.3.1. Гидролиз жиров

Гидролиз жиров протекает в кислой или щелочной среде.

При ***кислотном гидролизе*** жиров образуется глицерин и смесь карбоновых кислот:

$$\begin{matrix} CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_{15}H_{31} \\ | \\ CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_{17}H_{33} \end{matrix} + 3\,H_2O \xrightarrow{H^+} \begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} \begin{matrix} + C_{17}H_{35}COOH \\ + C_{15}H_{31}COOH \\ + C_{17}H_{33}COOH \end{matrix}$$

Трудность кислотного гидролиза связана с очень плохой растворимостью жиров в воде, а это уменьшает контакт между реагирующими веществами.

При ***щелочном гидролизе*** поверхность соприкосновения заметно увеличивается, благодаря эмульгирующей способности образующихся солей жирных кислот, называемых мылами.

$$\begin{matrix} CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_{15}H_{31} \\ | \\ CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_{15}H_{31} \end{matrix} + 3\,NaOH \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} \begin{matrix} + C_{17}H_{35}COONa \\ \text{стеарат натрия} \\ + 2\,C_{15}H_{31}COONa \\ \text{пальмиат натрия} \end{matrix}$$

Отсюда и возник термин — омыление жиров и сложных эфиров. Наиболее экономичный промышленный способ гидролиза жиров заключается в обработке их водяным паром при температуре 200 — 225^{0}С под давлением. С процессом гидролиза связано ухудшение качества жиров при длительном хранении. Высвобождающиеся кислоты придают неприятный запах и вкус. Так, масляная кислота C_3H_7COOH обуславливает “прогорклость” сливочного масла.

8.3.2. Окисление жиров

Окислению подвергаются жиры, содержащие много ненасыщенных кислот (растительные масла). При окислении кислородом воздуха происходит разрыв двойной связи и образуется смесь альдегидов и кетонов, что ухудшает свойства жиров:

$$\begin{array}{l} CH_2-O-C(=O)-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3 \\ | \\ CH-O-C(=O)-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2-O-C(=O)-C_{15}H_{31} \end{array} + O_2 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-O-C(=O)-(CH_2)_7-C(=O)H \\ | \\ CH-O-C(=O)-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2-O-C(=O)-C_{15}H_{31} \end{array} + CH_3-(CH_2)_7-C(=O)H$$

Окислительные процессы затрудняются при уменьшении доступа воздуха и в темноте.

8.3.3. Гидрогенизация жиров

Твердые жиры, по сравнению с жидкими, имеют ряд преимуществ. Они менее подвержены окислению, так как содержат меньше ненасыщенных кислот; из них производят мыло. Однако для того, чтобы “вырастить” животный жир, требуется гораздо больше времени, чем для выращивания льна, подсолнечника и т.д., из которых получают растительное масло. Поэтому растительные масла часто превращают в твердые путем гидрирования:

$$\begin{array}{l} CH_2-O-C(=O)-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH-O-C(=O)-C_{17}H_{31} \\ | \\ CH_2-O-C(=O)-C_{15}H_{29} \end{array} + 3\,H_2 \xrightarrow{\text{кат}} \begin{array}{l} CH_2-O-C(=O)-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH-O-C(=O)-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2-O-C(=O)-C_{15}H_{31} \end{array}$$

жидкий жир (растительное масло) твердый жир

Таким образом получают маргарин из растительного масла.

8.4. Применение жиров

Жиры в основном применяют как продукт питания. Кроме того, они ограниченно используются для производства мыла, высших карбоновых кислот и глицерина.

9. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА И МОЮЩИЕ СРЕДСТВА

9.1. Моющее действие мыл

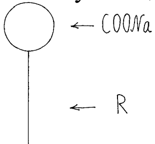
Под поверхностной активностью веществ понимают их способность концентрироваться на границе раздела фаз (поверхности):

$C_{\text{поверхн}} > C_{\text{объемная}}$

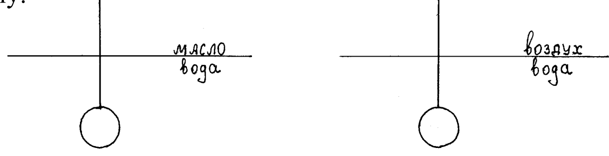
Натриевые и калиевые соли жирных кислот (мыла) являются поверхностно - активными веществами, способными образовывать стойкие пленки (вспомните мыльные пузыри).

Поверхностно - активные вещества (ПАВ) определенным образом располагаются на поверхности раздела двух фаз: вода — воздух или вода — масло. Такое поведение ПАВ объясняется особенностью их строения. Молекула ПАВ включает как полярную, способную ионизироваться, гидрофильную часть (любящую воду), так и неполярную, гидрофобную часть (выталкивающуюся водой).

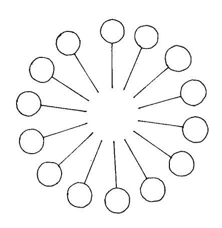
В молекуле мыла гидрофильной частью является —COONa, а гидрофобной — углеводородный радикал:



На границе раздела фаз гидрофильная часть ориентируется к водной фазе, а гидрофобная группировка (углеводородный радикал) — к воздуху или маслу:



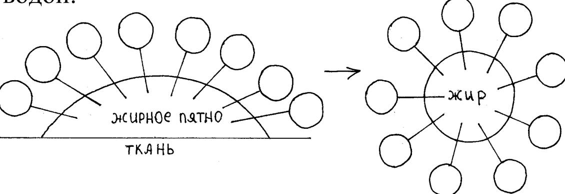
В водной среде при определенной концентрации молекулы ПАВ образуют мицеллы — агрегаты молекул, у которых все углеводородные радикалы находятся в центре, а гидрофильные группы — снаружи.



мицелла мыла

Мицелла способна “захватывать” частички водонерастворимых веществ и создавать стойкие эмульсии, так как слипанию мицелл препятствует одноименный заряд на их поверхности ($R—COONa \rightarrow R—COO^{-} + Na^{+}$): на этом основано моющее действие мыл.

Загрязнение ткани представляет собой жировую пленку с частичками пыли. Мыла эмульгируют загрязнения, после чего эмульсия легко смывается водой:



капелька эмульсии,
стабилизированная ПАВ.

9.2. Синтетические моющие средства (СМС)

Мыла имеют существенный недостаток — они плохо моют в жесткой воде. Это связано со взаимодействием стеарат-ионов с ионами кальция и магния, содержащихся в жесткой воде.

$2\ C_{17}H_{35}COO^- + Ca^{2+} \rightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2Ca\downarrow$

В результате образуются нерастворимые соли — стеараты кальция и магния, на образование которых расходуется значительная часть мыла.

Поэтому возникла необходимость создания синтетических моющих средств, которые хорошо моют в жесткой воде. Хорошей поверхностной активностью обладают натриевые соли алкилсульфатов. Алкилсульфаты — сложные эфиры высших спиртов и серной кислоты:

```
             HO    O
               \   //
R – OH    +    S    →    R – O  – SO3H  + H2O
               /   \\
             HO    O
```

сложный эфир серной кислоты

$R - O - SO_3H + NaOH \rightarrow R - O - SO_3Na + H_2O$

алкилсульфат натрия

Углеводородный радикал обычно содержит 10 — 12 углеродных атомов. Синтетические ПАВ можно использовать и в жесткой воде, так как кальцевые и магниевые соли алкилсульфатов растворимы в воде. Кроме того, у них есть еще одно важное преимущество. Синтетические ПАВ получают из нефтяного сырья, поэтому они недороги.

10. АМИНЫ

АМИНАМИ называются органические производные аммиака, в которых один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы.

10.1. Классификация, номенклатура, изомерия

В зависимости от число радикалов, замещающих атомы водорода в аммиаке, амины делятся на:

первичные	вторичные	третичные
CH_3NH_2	$CH_3—NH—CH_3$	$CH_3—N(CH_3)—CH_3$
метиламин	диметиламин	триметиламин

В зависимости от природы углеводородного радикала амины подразделяют на:

алифатические	алициклические	ароматические
$C_2H_5NH_2$	NH_2	NH_2
этиламин	циклогексиламин	анилин

По заместительной номенклатуре названия аминов образуют так: перечисляют радикалы в алфавитном порядке и добавляют слово “амин”.

$CH_3—CH_2—NH(CH_3)$ — метиэтиламин

Первичные амины также удобно называть по систематической номенклатуре. Для этого называют углеводород, которым образовано данное соединение, и добавляют *–амино* или *–диамино* (если соединение содержит две аминогруппы).

$(CH_3)_2CH—CH_2—NH_2$ $NH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$

1-амино-2-метилпропан, изобутиламин

1,4-диаминобутан, пентаметилендиамин

Название ароматических аминов обычно производят от названия родоначальника аминов — анилина: NH_2

Например: NH_2 C_2H_5

2-этиланилин

Структурная изомерия алифатических аминов обусловлена изомерией углеродного скелета и изомерией положения аминогруппы. Приведем пример изомеров состава $C_4H_9NH_2$:

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$ 1-аминобутан, бутиламин

$CH_3—CH_2—CH(NH_2)—CH_3$ 2-аминобутан, втор - бутиламин

$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—NH_2$ 1-амино-2-метилпропан, изобутиламин

$CH_3—C(CH_3)(NH_2)—CH_3$ 2-амино-2-метилпропан, третбутиламин

$CH_3—NH—CH(CH_3)—CH_3$ метилизопропиламин

$CH_3—N(CH_3)—C_2H_5$ диметилэтиламин

$C_2H_5—NH—C_2H_5$ диэтиламин

10.2. Физические свойства

Метиламин, диметиламин и триметиламин — газы, другие члены гомологического ряда аминов — жидкости (содержащие до 11 атомов углерода), высшие — твердые вещества. Низшие амины хорошо растворимы в воде, с ростом углеводородного радикала растворимость аминов падает. Низшие амины имеют резкий неприятный запах, напоминающий запах селедочного рассола. Высшие амины либо не имеют запаха, либо пахнут очень слабо.

Ароматические амины — высококипящие жидкости или твердые вещества, обладают своеобразным запахом, отличным от запаха алифатических аминов, плохо растворимы в воде.

Амины в заметных количествах образуются при гниении органических остатков, содержащих белки. Ряд аминов образуется в организме человека и животных из α-аминокислот под действием ферментов. Такие амины принято называть биогенными аминами.

Связь N—H (вследствие большей электроотрицательности азота по сравнению с водородом) поляризована, поэтому первичные и вторичные амины, подобно спиртам, склонны к образованию водородных связей.

Электроотрицательность азота ниже, чем кислорода (X_N = 3,07; X_O = 3,50), водородные связи между молекулами амина слабее, чем между молекулами спирта. Например,

Т. кип. C_2H_5OH = 78⁰С, Т. кип. $C_2H_5NH_2$ = 17⁰С.

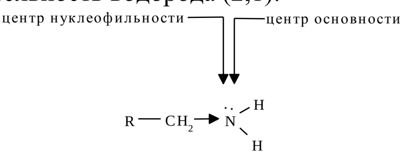
Третичные амины не способны к ассоциации, так как водородные связи между их молекулами отсутствуют (вследствие отсутствия связи N—H). Поэтому их температуры кипения значительно ниже, чем у первичных и вторичных аминов с тем же числом атомов углерода:

$$CH_3—N(CH_3)—CH_3 \qquad CH_3—CH_2—CH_2—NH_2$$

Т. кип. триметиламина = +3⁰С   Т. кип. пропиламина = +48⁰С

10.3. Характеристика связей C—N и N—H

В молекулах аминов атом азота с неподеленной парой электронов является центром основности и одновременно нуклеофильным центром, потому что электроотрицательность азота (3,07) выше, чем электроотрицательность водорода (2,1):



Однако полярность связей C—N и N—H не так сильно выражена, как C—O и O—H в молекулах спиртов. Поэтому связи C—N и N—H в аминах менее склонны к гетеролитическому разрыву. Амины не склонны отщеплять ион водорода, т.е. проявлять свойства кислот. Реакции нуклеофильного замещения аминогруппы на другие нуклеофилы для них не характерны.

10.4. Химические свойства

Химическое поведение аминов определяется наличием у атома азота неподеленной пары электронов. Благодаря ей амины активно выступают в роли нуклеофилов, а также являются сильными органическими основаниями.

10.4.1. Основные свойства

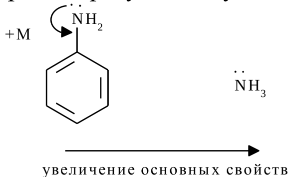
Алифатические амины являются более сильными основаниями, чем аммиак и ароматические амины. Это связано с тем, что алкильный радикал является донором электронной плотности (+I — эффект), т.е. увеличивает электронную плотность на атоме азота. Поэтому способность атома азота связывать протон по донорно - акцепторному механизму увеличивается:

$$Alk \rightarrow \ddot{N}H_2 \qquad \ddot{N}H_3$$

$$\xrightarrow{\hspace{6cm}}$$

уменьшение основных свойств

Основные свойства ароматических аминов, наоборот, ослаблены по сравнению с аммиаком. Это связано с тем, что вследствие мезомерного эффекта (+M) электронная пара от азота смещается в сторону бензольного кольца, с которым образует единую сопряженную систему:



увеличение основных свойств

Это приводит к понижению электронной плотности на атоме азота и ослаблению основных свойств. Таким образом, в ряду:

алифатические амины → аммиак → ароматические амины

происходит ослабление основных свойств:

$$Alk-NH_2 \qquad NH_3 \qquad Ar-NH_2$$

$$\xrightarrow{\hspace{8cm}}$$

уменьшение основных свойств.

Основные свойства аминов проявляются в том, что они могут реагировать с кислотами и с водой.

10.4.1.1. Взаимодействие с кислотами

При взаимодействии с кислотами образуются алкил(арил)аммониевые соли:

$$C_2H_5\ddot{N}H_2 + H^+Cl^- \longrightarrow [C_2H_5NH_3]^+\ Cl^-$$

хлорид этиламмония

$$C_6H_5\ddot{N}H_2 + H^+Cl^- \longrightarrow [C_6H_5NH_3]^+\ Cl^-$$

хлорид фениламмония

(солянокислый анилин)

Эти соли легко разрушаются щелочью:

$[C_2H_5NH_3]^+Cl^- + KOH \rightarrow C_2H_5NH_2 + KCl + H_2O$

$[C_6H_5NH_3]^+Cl^- + KOH \rightarrow C_6H_5NH_2 + KCl + H_2O$

Реакцию солеобразования чаще используют для выделения и очистки аминов, например анилин нерастворим в воде, но растворяется в соляной кислоте. Это позволяет отделить анилин от примесей нерастворимых в воде органических соединений (бензол, гексан и т.д.). Нейтрализация водного раствора приводит к выделению анилина в свободном виде.

10.4.1.2. Взаимодействие с водой

Алифатические амины также реагируют с водой с образованием гидроксида алкиламмония:

$C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftarrows [C_2H_5NH_3]^+OH^-$

гидроксид этиламмония

Равновесие смещено влево (в сторону амина и воды). Гидроксид алкиламмония частично диссоциирует, вследствие чего водные растворы аминов имеют щелочную среду:

$[C_2H_5NH_3]^+OH^- \rightarrow C_2H_5NH_3^+ + OH^-$

Сравним основные свойства первичных, вторичных и третичных алифатических аминов. Необходимо учесть два фактора:

1. Наличие +I-эффектов со стороны алкильных радикалов.
2. Стерический фактор (доступность основного центра $\ddot{N}$ для атаки протоном).

Исходя из первого фактора, можно предположить, что третичные амины, в молекулах которых имеется три +I-эффекта, и следовательно, самая высокая электронная плотность на атоме азота, являются самыми сильными основаниями. Однако опыт показывает, что это не так. Наличие трех алкильных радикалов вокруг атома азота делает его малодоступным для атаки протона. Поэтому обычно самыми сильными основаниями являются вторичные амины, у которых электронная плотность на атоме азота достаточно велика вследствие двух +I-эффектов со стороны алкильных радикалов, и атом азота достаточно открыт для атаки H^+.

Ароматические амины имеют очень слабые основные свойства и с водой не реагируют.

10.4.2. Реакции аминов как нуклеофильных агентов

10.4.2.1. Алкилирование галогеналканами

Амины, как и аммиак, подвергаются алкилированию галогеналканами. Это взаимодействие известно как реакция Гофмана. В результате этой реакции первичные амины превращаются во вторичные (1), вторичные — в третичные (2), третичные — в четвертичные аммониевые соли (3):

$$CH_3NH_2 + CH_3I \rightarrow CH_3NHCH_3 + HI \quad (1)$$

$$(CH_3)_2NH + CH_3I \rightarrow CH_3{-}N(CH_3){-}CH_3 + HI \quad (2)$$

$$(CH_3)_3N + CH_3I \rightarrow [CH_3{-}N(CH_3)_2{-}CH_3]^+ I^- \quad (3)$$

Реакции протекают по механизму нуклеофильного замещения (S_N).

$$CH_3\ddot{N}H_2 + \overset{\delta+}{CH_3} \rightarrow I \longrightarrow [CH_3-\overset{+}{N}H_2-CH_3]I^- \xrightarrow{CH_3NH_2} CH_3-NH-CH_3 + [CH_3NH_3]^+I^-$$

диметиламин

$$CH_3-\ddot{N}H-CH_3 + \overset{\delta+}{CH_3} \rightarrow I \longrightarrow [CH_3-\overset{+}{N}H(CH_3)-CH_3]I^- \xrightarrow{(CH_3)_2NH} CH_3-N(CH_3)-CH_3 + [(CH_3)_2NH_2]^+I^-$$

триметиламин

$$CH_3-\ddot{N}(CH_3)-CH_3 + \overset{\delta+}{CH_3} \rightarrow I \longrightarrow [CH_3-N(CH_3)_2-CH_3]^+ I^-$$

иодид тетраметиламмония

10.4.2.2. Ацилирование

Ацилирование — это введение ацила

$$R{-}C{\overset{O}{\underset{\backslash}{/\!/}}}$$

Ацилирование проводят ангидридами и хлорангидридами кислот. В результате образуются замещенные амиды карбоновых кислот. Ацилированные производные ароматических аминов называют анилидами.

$$C_6H_5\ddot{N}H_2 + CH_3-\overset{\delta+}{C}(=O)-Cl \longrightarrow C_6H_5-NH-C(=O)-CH_3 + HCl$$

ацетанилид

Ацетанилид является одним их первых антисептических, жаропонижающих средств. Он выпускался под названием антифебрин. Теперь этот препарат не выпускают. Хотя сам ацетанилид не токсичен, но в организме он медленно разлагается с образованием анилина (а это сильный яд) и уксусной кислоты. Анилиды гидролизуются как в кислой, так и в щелочной среде:

$$C_6H_5-NH-C(=O)-CH_3 + H_2O \xrightarrow[OH^-]{H^+} C_6H_5-NH_2 + CH_3-C(=O)-OH$$

Реакция ацилирования играет важную роль в синтетической органической химии. Она используется для защиты аминогруппы от нежелательных реакций.

Сравним строение амина и амида:

$$R-CH_2 \rightarrow NH_2 \qquad R-CH_2-\ddot{N}H-C(=O)-R` \ (+M)$$

амин амид

В молекуле амида неподеленная электронная пара азота и π-электроны двойной связи образуют единую сопряженную систему. Электронная плотность атома азота смещается к ацилу (+М - эффект), поэтому она оказывается ниже, чем у азота аминогруппы. Снижение электронной плотности на атоме азота приводит к снижению основных и нуклеофильных свойств амидного азота.

10.4.2.3. Взаимодействие с альдегидами и кетонами

В результате этой реакции образуются замещенные имины (основания Шиффа):

$$CH_3-C(=O)-H + NH_2-C_2H_5 \rightarrow CH_3-CH=N-C_2H_5 + H_2O$$

Механизм этой реакции подробно рассмотрен на с. 202.

10.5. Особенности реакций ароматических аминов

Ароматические амины вступают в реакции электрофильного замещения в бензольном кольце. Группа NH_2 вследствие +М-эффекта увеличивает электронную плотность на бензольном кольце, особенно в орто- и пара - положениях (ориентант первого рода). Поэтому реакции электрофильного замещения S_E у анилина протекают более энергично, чем у бензола. Замещение в ряде случаев идет сразу по трем позициям.

10.5.1.Взаимодействие с бромной водой

Анилин, в отличие от бензола, легко реагирует с бромной водой.

$$C_6H_5NH_2 + 3\ Br_2 \xrightarrow[20^0C]{H_2O} C_6H_2Br_3NH_2 + 3\ HBr$$

В результате образуется 2,4,6-триброманилин, который плохо растворим в воде и выпадает в осадок.

10.5.2. Сульфирование

При энергичном нагревании анилин реагирует с концентрированной серной кислотой, преимущественно образуется пара - изомер:

$$C_6H_5NH_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{200^0C} H_2N\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3H + H_2O$$

п - аминобензолсульфокислота

В молекуле сульфаниловой кислоты одновременно присутствует амино-группа и сульфо-группа, поэтому сульфаниловая кислота существует в виде внутренней соли:

$$H_2N\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3H \rightleftharpoons \overset{+}{N}H_3\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3^-$$

Сульфаниловая кислота является важным промежуточным продуктом в синтезе лекарственных веществ и красителей.

10.5.3. Синтез стрептоцида

Формула стрептоцида

Стрептоцид является родоначальником сульфаниламидных препаратов, обладающих антибактериальной активностью. Стрептоцид синтезируют из анилина в несколько стадий:

1. Защита аминогруппы:

$$C_6H_5NH_2 + CH_3COCl \longrightarrow C_6H_5NH{-}CO{-}CH_3 + HCl$$

2. Сульфохлорирование:

$$C_6H_5NH{-}CO{-}CH_3 + HO{-}SO_2{-}Cl \longrightarrow p\text{-}CH_3CO{-}NH{-}C_6H_4{-}SO_2Cl + H_2O$$

хлорсульфоновая кислота

п - ацетиламинобензол-сульфохлорид

3. Взаимодействие с аммиаком:

$$p\text{-}CH_3CO{-}NH{-}C_6H_4{-}SO_2Cl + NH_3 \longrightarrow p\text{-}CH_3CO{-}NH{-}C_6H_4{-}SO_2NH_2 + HCl$$

4. Снятие ацетильной защиты:

$$p\text{-}CH_3CO{-}NH{-}C_6H_4{-}SO_2NH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} p\text{-}NH_2{-}C_6H_4{-}SO_2NH_2 + CH_3COOH$$

стрептоцид

Стрептоцид — белый порошок, применяется для лечения заболеваний, вызванных стрептококками, откуда и произошло его название. Все другие сульфаниламиды получаются заменой атома водорода сульфамидной группы —SO_2NH_2 на радикалы (как правило, гетероциклической природы). Общая формула сульфаниламидов:

NH_2, R, SO_2NH_2

сульфодиметоксин

этазол

10.6. Методы получения

10.6.1. Из галогеналканов

$$C_2H_5I + NH_3 \xrightarrow[-NH_4I]{} [C_2H_5\overset{+}{N}H_3]I^- \xrightarrow{NH_3} C_2H_5NH_2$$

Этот способ применяют для получения алифатических аминов. Ароматические амины получить этим способом сложно, так как галогенарены с большим трудом вступают в реакции нуклеофильного замещения.

10.6.2. Из нитросоединений

$$R{-}NO_2 + 3\,H_2 \rightarrow R{-}NH_2 + 2\,H_2O$$

Этот способ имеет важное значение для синтеза ароматических аминов, потому что ввести аминогруппу в бензольное ядро очень сложно. Впервые реакция восстановления нитробензола до амина была проведена русским химиком Н. И. Зининым в 1842 г., поэтому называется реакцией Зинина:

$$C_6H_5NO_2 + 3\,H_2 \xrightarrow[\Delta]{} C_6H_5NH_2 + 2\,H_2O$$

нитробензол анилин

Особенно эффективно использовать в качестве восстановителя металлы в соляной кислоте (Fe + HCl, Sn + HCl и т.д.)

10.6.3. Из фенолов

В последнее время разработан способ получения ароматических аминов из фенолов. Под действием катализатора проводят аминолиз фенолов:

$$C_6H_5OH + NH_3 \xrightarrow{кат} C_6H_5NH_2 + H_2O$$

10.6.4. Из нитрилов

При восстановлении нитрилов получаются амины:

$CH_3—C \equiv N + 2H_2 \rightarrow CH_3—CH_2—NH_2$

10.7. Отдельные представители. Применение

Метиламин CH_3NH_2 — газ, напоминающий аммиак, хорошо растворим в воде. Применяется вместе с диметиламином в кожевенной промышленности. Используется также в синтезе лекарственных веществ.

Триметиламин $(CH_3)_3N$ — газ, обладающий неприятным навязчивым запахом селедочного рассола. Используется в синтезе лекарственных веществ.

1,4-Диаминобутан $NH_2–(CH_2)_4–NH_2$ — кристаллическое вещество, Т. кип. = $27{,}5^0$С. Впервые был обнаружен в гнойных выделениях, тривиальное название — путресцин.

1,5-Диаминпентан $NH_2–(CH_2)_5–NH_2$ — жидкость, Т. кип. = 178^0С. Найден в разлагающихся трупах, тривиальное название — кадаверин. Кадаверин и путресцин образуются при разложении белковых тел.

Анилин — бесцветная маслообразная жидкость со своеобразным запахом. Тяжелее воды и плохо растворяется в ней. Ядовит. При стоянии на воздухе быстро окисляется и приобретает красно - бурую окраску. Впервые был выделен из каменноугольной смолы в 1834 г. Широко применяется для синтеза красителей, пластмасс, фотопроявителей и лекарственных средств.

ЧАСТЬ IV

ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. АМИНОКИСЛОТЫ

АМИНОКИСЛОТАМИ называются органические соединения, в молекулах которых содержатся одновременно аминогруппы —NH_2 и карбоксильные группы — COOH.

Их можно рассматривать как производные карбоновых кислот, получающиеся замещением одного или нескольких атомов водорода в углеводородном радикале на аминогруппы. Например:

CH_3COOH	NH_2—CH_2—COOH
уксусная кислота	аминоуксусная кислота

1.1. Номенклатура и изомерия

Названия аминокислот производятся от названий соответствующих кислот с добавлением приставки ***амино-***. Однако аминокислоты, входящие в состав белков, имеют также исторически сложившиеся тривиальные названия, например аминоуксусная кислота иначе называется гликоколом или глицином, α - аминопропионовая — аланином.

Изомерия аминокислот зависит от расположения аминогруппы и от строения углеводородного радикала.

По расположению аминогруппы (по отношению к карбоксилу) различают α-аминокислоты (аминогруппа находится у первого атома углерода, считая от карбоксильной группы), β-аминокислоты (аминогруппа находится у второго атома углерода), γ-аминокислоты (аминогруппа — у третьего атома углерода) и т. д. Например:

CH_3—CH_2—COOH	CH_3—CH(NH_2)—COOH	NH_2—CH_2—CH_2—COOH
пропионовая кислота	α-аминопропионовая кислота	β-аминопропионовая кислота

Изомерия, обусловленная разветвлением углеродного скелета, рассматривалась ранее. В качестве примера напишем формулы изомерных соединений состава $C_3H_6(NH_2)COOH$:

$$\underset{\alpha}{\,}\quad CH_3—CH_2—\overset{\alpha}{C}H(NH_2)—COOH$$

α-аминомасляная кислота

$$CH_3—\overset{\beta}{C}H(NH_2)—\overset{\alpha}{C}H_2—COOH$$

β-аминомасляная кислота

$$NH_2—\overset{\gamma}{C}H_2—\overset{\beta}{C}H_2—\overset{\alpha}{C}H_2—COOH$$

γ-аминомасляная кислота

$$CH_3—C(CH_3)(NH_2)—COOH$$

α-аминоизомасляная кислота

$$NH_2—\overset{\beta}{C}H_2—\overset{\alpha}{C}H(CH_3)—COOH$$

β-аминоизомасляная кислота

Многие аминокислоты содержат хиральный углеродный атом:

$$NH_2—\overset{*}{C}H(CH_3)—COOH$$

α-аминопропионовая кислота

$$NH_2—\overset{*}{C}H(C_2H_5)—COOH$$

α-аминомасляная кислота

$$NH_2—\overset{*}{C}H(CH_3)—CH_2—COOH$$

β-аминомасляная кислота

$$NH_2—CH_2—\overset{*}{C}H(CH_3)—COOH$$

β-аминоизомасляная кислота

Следовательно, им характерна оптическая изомерия.

COOH, H, NH_2, CH_3 | COOH, NH_2, H, CH_3

Или в проекциях Фишера:

COOH		COOH
H — + — NH_2		NH_2 — + — H

CH_3 CH_3
D L

Все природные аминокислоты, кроме аминоуксусной, содержат хиральный углеродный атом. Все они относятся к L-ряду.

Наиболее важное значение имеют α-аминокарбоновые кислоты. Они широко распространены в природе — из них построены белки. Из белков путем гидролиза выделено 22 α-аминокислоты.

1.2. Физические свойства

Аминокислоты — бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся с разложением при высоких температурах (выше 250^0C). Хорошо растворимы в воде и нерастворимы в эфире.

1.3. Химические свойства

1.3.1. Кислотно - основные свойства

По химическим свойствам аминокислоты — своеобразные органические амфотерные соединения. Амфотерные свойства объясняются взаимным влиянием аминогруппы и карбоксильной группы в молекулах аминокислот:

$$\ddot{N}H_2—CH_2—C(=O)—OH \longrightarrow \overset{+}{N}H_3—CH_2—C(=O)—O^-$$

Карбоксильная группа отщепляет протон, который затем присоединяется к аминогруппе той же молекулы по месту неподеленной электронной пары азота. В результате действия функциональных групп кислота нейтрализуется, образуется так называемая внутренняя соль; в растворе нет избытка иона водорода или гидроксила, а потому она не изменяет окраску индикатора. В водных растворах аминокислоты существуют в виде внутренней соли или биполярного иона:

$\overset{+}{N}H_3—CH_2—COO^-$,

а поскольку раствор содержит ионы, он проводит электрический ток. Однако растворы тех аминокислот, в молекулах которых содержится

неодинаковое число аминогрупп и карбоксильных групп, изменяют окраску индикатора. Например, водный раствор глутаминовой кислоты:

$$HO-C(=O)-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-C(=O)-OH$$

имеет слабокислую реакцию (преобладает количество карбоксильных групп), а водный раствор лизина

$$NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-C(=O)-OH$$

имеет слабощелочную реакцию (преобладают аминогруппы). Амфотерный характер аминокислот подтверждается взаимодействием их со щелочами и кислотами с образованием солей.

$$NH_2-CH_2-COOH + NaOH \rightarrow NH_2-CH_2-COONa + H_2O$$

натриевая соль глицина

$$NH_2-CH_2-COOH + HCl \rightarrow Cl^{-}\ {}^{+}NH_3-CH_2-COOH$$

хлороводородная соль глицина

Таким образом, со щелочами аминокислоты реагируют как кислоты, а с кислотами — как основания. Аминокислоты реагируют с металлами, оксидами металлов, образуя соли И со спиртами, образуя сложные эфиры.

1.3.2. Поликонденсация аминокислот

Аминокислоты как бифункциональные соединения вступают в реакцию поликонденсации. Происходит выделение воды за счет гидроксила карбоксильной группы одной молекулы и водорода аминогруппы другой молекулы, а остатки аминокислотных звеньев соединяются в цепочку:

$$NH_2-(CH_2)_5-C(=O)-OH + H-N(H)-(CH_2)_5-C(=O)-OH + H-N(H)-(CH_2)_5-C(=O)-OH + \ldots \longrightarrow$$

ε-аминокапроновая кислота

$$\longrightarrow NH_2-(CH_2)_5-C(=O)-N(H)-(CH_2)_5-C(=O)-N(H)-(CH_2)_5-C(=O)-$$

Молекула образующегося полимера состоит из многократно повторяющихся остатков ε-аминокапроновой кислоты, а связи между остатками возникают за счет отщепления молекулы воды.

Реакции поликонденсации ε-аминокислот используются для получения полиамидных волокон, в частности капрона и нейлона. В производстве капронового волокна применяют не непосредственно ε-аминокапроновую кислоту, а ее производное — капролактам, являющийся продуктом взаимодействия функциональных групп молекул кислоты:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2-C(=O)-OH \\ | \\ CH_2-CH_2-N(H)-H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad C=O \\ | \qquad\qquad\quad \diagup \\ CH_2-CH_2-NH \end{array} + H_2O$$

ε-аминокапроновая кислота — капролактам

При синтезе под влиянием воды молекулы капролактама превращаются в молекулы ε-аминокапроновой кислоты, которые подвергаются поликонденсации. Реакцию поликонденсации сокращенно можно записать так:

$$n\,NH_2-(CH_2)_5-C(=O)OH \rightarrow (-NH-(CH_2)_5-C(=O)-)_n + n\,H_2O$$

Образующуюся капроновую смолу плавят, пропускают через фильеры (емкости с многочисленными отверстиями), выходящие волокна подвергают специальной обработке и скручивают в нити. Изделия из капрона нашли широкое применение в быту. Капроновая смола используется для изготовления прочных и износоустойчивых деталей машин и механизмов.

Поликонденсацией ω-аминоэнантовой кислоты получают энант.

1.4. Получение аминокислот

Аминокислоты получаются при гидролизе белков как конечные продукты гидролиза. Однако они могут быть получены и синтетически при взаимодействии аммиака с галогенозамещенными кислотами. Последние получают хлорированием:

$$CH_3COOH + Cl_2 \rightarrow CH_2ClCOOH + HCl$$

хлоруксусная кислота

$$CH_2ClCOOH + 2\,NH_3 \rightarrow CH_2-COOH + NH_4Cl$$

|
NH_2
глицин

2. БЕЛКИ

2.1. Нахождение в природе

В 1745 г. итальянский ученый Беккари опубликовал отчет о работе, выполненной еще в 1728 г. Исследователь выделил из пшеничной муки клейкую массу, которую он назвал клейковиной. Оказалось, что клейковина — вещество растительного происхождения — по свойствам напоминала продукты, которые можно было получить из животных организмов. Беккари сделал вывод о существовании особых веществ, присущих и растениям, и животным. Эта работа итальянского ученого положила начало изучению белков.

Прошло полтораста лет. Многие биологи и химики потратили немало сил для расшифровки загадки белка. Стало ясно, что белок — это вещество жизни, что без белка жизнь невозможна. Они содержатся в протоплазме и ядре всех растительных и животных клеток.

Функции белков в организме многообразны. Среди них различают ферменты, гормоны, структурные (кератин, фиброин, коллаген); транспортные (гемоглобин, миоглобин); двигательные (актин, миозин); защитные (иммуноглобулины); запасные (казеин, яичный альбумин) белки; токсины (змеиные яды, дифтерийный токсин). Названию “белки” соответствует термин “протеины”.

В зависимости от величины молекулярной массы различают пептиды и белки. Пептиды имеют меньшую молекулярную массу, чем белки. В биологическом плане пептиды отличаются от белков более узким спектром функций. Наиболее характерна для пептидов регуляторная функция (гормоны, антибиотики, токсины, ингибиторы и активаторы ферментов, переносчики ионов через мембраны и т.д.). Долгое время пептиды считали “осколками” белков, образующимися в организме. Начиная с середины XXв., когда было расшифровано строение, а затем синтезирован первый пептидный гормон — окситоцин, химия пептидов приобрела самостоятельное значение.

2.2. Структура белков

В составе белков различают четыре уровня организации — первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры.

Первичная структура. Основные сведения о составе и строении белков получены при изучении их гидролиза. Установлено, что в результате гидролиза любого белка получается смесь α-аминокислот, причем наиболее часто встречаются в составе белков двадцать две аминокислоты (табл.12).

Таблица12. Строение некоторых аминокислот, выделенных из белков

Название	Формула
Глицин	$H-CH(NH_2)-COOH$
Аланин	$CH_3-CH(NH_2)-COOH$
Цистеин	$HS-CH_2-CH(NH_2)-COOH$
Серин	$HO-CH_2-CH(NH_2)-COOH$
Глутаминовая	$HOOC-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$
Лизин	$H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$
Фенилаланин	$C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-COOH$
Тирозин	$HO-C_6H_4-CH_2-CH(NH_2)-COOH$
Валин	$(CH_3)_2CH-CH(NH_2)-COOH$
Лейцин	$(CH_3)_2CH-CH_2-CH(NH_2)-COOH$
Изолейцин	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$

Треонин	$CH_3—CH(OH)—CH(NH_2)—COOH$
Метионин	$CH_3—S—CH_2—CH_2—CH(NH_2)—COOH$

Продолжение табл. 12

Название	Формула
Триптофан	(индол-3-ил)—CH_2—$CH(NH_2)$—COOH; NH

Из таблицы видно, что строение аминокислот, составляющих белки, можно выразить общей структурной формулой: $R—CH(NH_2)—COOH$.

В составе R могут быть открытые цепи, циклы и различные функциональные группы.

В 1902г. Эмиль Фишер и Франц Гофмейстер высказали предположение: в белках аминокислоты связаны за счет аминогруппы одной кислоты и карбоксила другой. При образовании такой амидной связи выделяется молекула воды. Продукт реакции — дипептид — состоит из двух аминокислот:

$$H_2N—CH(R)—COOH + H—NH—CH(R`)—COOH \xrightarrow{-H_2O}$$

аминокислота-1 аминокислота-2

$$\rightarrow H_2N—CH(R)—C(=O)—N(H)—CH(R`)—COOH$$

дипептид

В таком дипептиде тоже есть свободная аминогруппа и свободный карбоксил. Значит, они могут присоединять к себе все новые и новые аминокислоты. В 1907г. эту гипотезу блестяще подтвердил Э. Фишер. Ему удалось синтезировать пептид, состоящий из 18 аминокислот. По свойствам этот полипептид напоминал природные белки.

Итак, БЕЛКИ — это очень длинные молекулы, состоящие из аминокислотных звеньев, соединенных амидными (пептидными) связями:

```
               O          ┌O┐        O           O
               ||         ¦||¦       ||          ||
... —N—CH—C—N—CH—┼C—N┼CH—C—N—CH—C—...
     |   |        |   |   ¦    |  ¦ |         |   |
     H   R        H   R`  ¦    H  ¦ R`        H   R```
                          └─────┘
              амидная (пептидная) связь
```

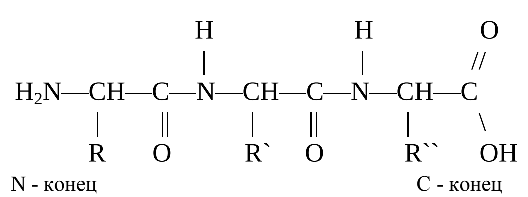
R, R\`, R\`\`, R\`\`\`, ... — радикалы α-аминокислот (см. табл. 12)

Но ведь белков известно великое множество, а аминокислот 22. Чем же отличаются белки друг от друга? Не только составом, и даже не столько составом, сколько взаимным чередованием остатков аминокислот.

Аминокислотный состав белка и порядок, в котором аминокислоты в этой длинной цепи следуют друг за другом, называется ПЕРВИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ БЕЛКА.

Принято, что пептиды содержат в молекуле до 100, а белки — свыше 100 аминокислотных остатков.

У макромолекулы белка, сколь бы велика она ни была, есть два конца. На одном конце цепи находится аминокислота, в которой свободной является аминогруппа. Это N-концевая аминокислота. С другого конца цепи расположена аминокислота, в которой свободна карбоксильная группа. Это С - концевая аминокислота.



Первичная структура белка записывается как последовательность аминокислот, причем перечисление аминокислот начинают с N-конца и заканчивают С - концом.

В настоящее время расшифрованы первичные структуры многих десятков белков. Зачем нужно знать первичную структуру того или иного белка? Во-первых, знание структуры ферментов (а это, как известно, белки) позволяет понять механизм действия этих биологических катализаторов, понять процессы, происходящие в клетке. Наконец, синтез белка невозможно осуществить, не зная его первичной структуры.

В 1958 г. Нобелевской премии по химии был удостоен английский ученый Ф.Сэнгер за многолетнюю работу по определению структуры белков.

Первым белком, чью структуру удалось расшифровать, стал инсулин. И сегодня химики используют принципы и методы расшифровки первичной структуры белков, впервые разработанные Ф.Сэнгером и его сотрудниками.

Расшифровка структуры даже относительно простого белка — дело очень трудоемкое и требует многих месяцев, а иногда и лет, работы.

Многие белковые молекулы состоят из двух или более полипептидных цепей, связанных между собой в нескольких местах. Прежде всего надо разделить цепи. Но в каждой цепи есть N-концевая аминокислота; следовательно, узнав, сколько N-концевых аминокислот в данном белке, мы будем знать и число цепей. Для такого определения используют динитрофенилирование.

2,4-динитрофторбензол реагирует только со свободными аминогруппами белка, образуя производное. После этого белок гидролизуют. Получают свободные аминокислоты и динитрофенильные производные концевых аминокислот. Выделяя из этих производных свободные аминокислоты, узнают, какие именно аминокислоты образуют N-концевые группы полипептидных цепей и сколько этих цепей в белке.

$$(O_2N)_2C_6H_3{-}F + H{-}NH{-}CH(R){-}CO{-}NH{-}CH(R`){-}CO{-}\ldots \xrightarrow{-HF}$$

$$(O_2N)_2C_6H_3{-}NH{-}CH(R){-}CO{-}NH{-}CH(R`){-}CO{-}\ldots \xrightarrow{+H_2O,\ H^+}$$

$$(O_2N)_2C_6H_3{-}NH{-}CH(R){-}COOH + \text{смесь } \alpha\text{-аминокислот}$$

Ф. Сэнгер исследовал этим методом инсулин и обнаружил, что на одну молекулу белка приходилась одна молекула N-концевого глицина и одна молекула N-концевого фенилаланина. Отсюда был сделан вывод, что молекула инсулина состоит из двух цепей (цепи А и В).

Для определения расположения других аминокислотных остатков в белке существуют другие методы, один из них предложен П. Эдманом (1967). Аминокислоты последовательно отщепляют, начиная с N-конца, для чего проводят реакцию с фенилизотиоцианатом. Образуется циклический продукт. При этом обнажается следующая аминокислота, с которой поступают аналогичным образом. Вот так, “отщепляя” аминокислоты одну за другой, узнают первичную структуру полипептидов:

$$C_6H_5{-}N{=}C{=}S + NH_2{-}CH(R){-}C({=}O){-}NH{-}CH(R`){-}C({=}O){-}\ldots \text{ (белок)} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5{-}N{-}C({=}S) \ldots + NH{-}CH{-}C \ldots$$

В настоящее время созданы полуавтоматические приборы, в которых осуществляется последовательное отщепление аминокислот и на этой основе определяется их последовательность.

Вторичная структура. Сравнительно небольшое число белков имеет вытянутые полипептидные цепи (такова, например, структура белка натурального шелка — фиброина). В подавляющем большинстве белков полипептидные цепи в значительной своей части бывают свернуты в виде спирали.

Пространственная конфигурация, которую принимает полипептидная цепь, называется ВТОРИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ БЕЛКА.

Такая структура удерживается благодаря многочисленным водородным связям между группами—C— и —N—, расположенными на соседних витках

‖ |

O H

спирали (рис.4).

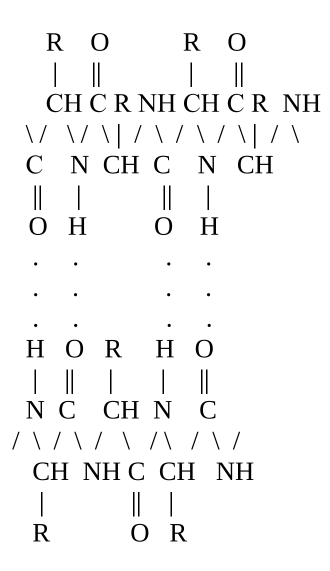
Рис.4. Вторичная структура белка—спираль

Эта структура — α-спираль — открыта в 1939 г. Л.Полингом и Р.Кори.

Хотя водородная связь гораздо слабее химической связи, но вдоль белковой молекулы таких водородных связей десятки и сотни. Именно потому разрушить спиральную структуру белка не легко.

Если смочить водой волос животного или человека, его можно растянуть в два раза. Волос состоит из α-спирали белка кератина. Когда волос растягивают, водородные связи между витками спирали рвутся и спираль вытягивается в прямую нить. Молекулы воды помогают разорвать эти внутримолекулярные связи, так как сами образуют такие связи с карбонильными кислородами белка, а кислород воды может образовать водородную связь с атомом водорода аминогруппы.

α-Спираль — не единственный способ упаковки молекул белка. Две длинные молекулы могут существовать в виде прямых нитей, которые соединяются между собой при помощи межмолекулярных водородных связей:



Такая упаковка называется β-структурой, она была открыта американским ученым Лайнусом Полингом. Таким образом, вторичная структура белка есть способ пространственной упаковки аминокислотных остатков, ее основные виды — α-спираль и β-структура.

Третичная структура. При закручивании полипептидной цепи в спираль радикалы аминокислотных звеньев оказываются направленными наружу. Это имеет важное значение для образования третичной структуры.

ТРЕТИЧНАЯ СТРУКТУРА — это конфигурация, которую принимает в пространстве закрученная в спираль полипептидная цепь.

Третичная структура поддерживается взаимодействием между функциональными группами радикалов полипептидной цепи. Например, при сближении карбоксильной и аминогруппы может образоваться соляной мостик, карбоксильная группа с гидроксилом дает сложноэфирный мостик, атомы серы образуют дисульфидные мостики (—S—S—) и т.д. У каждого белка своя последовательность аминокислот, а значит, и боковые группы расположены различным образом. Следовательно, первичная структура белка в конечном счете определяет его третичную структуру. Как специфична для каждого белка его первичная структура, также специфична и его третичная структура.

Четвертичная структура. Третичная структура — не самая высшая ступень организации белковой молекулы. Многие молекулы состоят из нескольких полипептидных частиц, которые складываются в единый агрегат. Так, молекула гемоглобина состоит из четырех субъединиц. Еще сложнее частица белка вируса табачной мозаики, которая состоит из 2200 субъединиц.

Способ пространственной организации полипептидных субъединиц — это ЧЕТВЕРТИЧНАЯ СТРУКТУРА БЕЛКА.

Четвертичная структура (рис.5) закрепляется за счет водородных связей и гидрофобных взаимодействий между субъединичными полипептидными цепями. Она характерна лишь для некоторых белков.

Определение четвертичной структуры белка возможно только с помощью рентгенографии и электронной микроскопии.

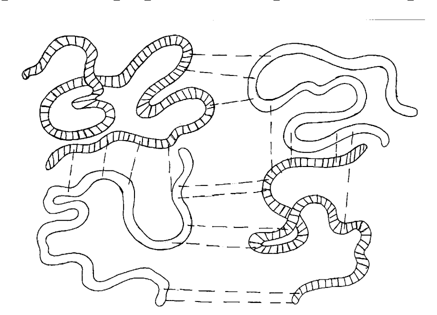


Рис.5. Построение четвертичной структуры белков из отдельных субъединиц

Из-за наличия разнообразных функциональных групп белок нельзя отнести к какому-либо одному из известных нам классов органических соединений. В нем объединяются признаки разных классов, и в своем сочетании они дают совершенно новое качество. Белок — высшая форма развития органических веществ.

2.3. Физические свойства

Белки делятся на два больших класса — глобулярные и фибриллярные. Для глобулярных белков более характерна α-спиральная структура, а цепи их изогнуты в пространстве так, что макромолекула приобретает форму сферы. Глобулярные белки растворяются в воде и солевых растворах с образованием коллоидных систем. Примеры глобулярных белков — альбумин (яичный белок), глобин (белковая часть гемоглобина), миоглобин, почти все ферменты. По агрегатному состоянию они жидкости.

Для фибриллярных белков более характерна β-структура. Как правило, они имеют волокнистое строение, не растворяются в воде. К ним относятся многие широко распространенные белки — β-кератин (волосы, роговая ткань), β-фиброин шелка, миоинозин (мускульная ткань), коллаген (соединительная ткань). По агрегатному состоянию они твердые вещества.

2.4. Химические свойства

2.4.1. Гидролиз

Это очень важное свойство белков. Гидролиз проводят под действием ферментов или путем нагревания белка с раствором кислоты или щелочи.

$$\ldots-NH-\underset{R}{\underset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\;\underset{HO\,|\,H}{\wr}\;NH-\underset{R'}{\underset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\;\underset{HO\,|\,H}{\wr}\;NH-\underset{R''}{\underset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\;\underset{HO\,|\,H}{\wr}\;NH-\underset{R'''}{\underset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\;\longrightarrow$$

белок

$$\longrightarrow NH_2-\underset{R}{\underset{|}{CH}}-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + NH_2-\underset{R'}{\underset{|}{CH}}-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + NH_2-\underset{R''}{\underset{|}{CH}}-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + NH_2-\underset{R'''}{\underset{|}{CH}}-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$$

смесь α-аминокислот

Если в результате гидролиза белка образуется смесь аминокислот, то это полный гидролиз. Пептиды и белки могут гидролизоваться с образованием более коротких цепей — это так называемый частичный гидролиз. Щелочной гидролиз практически не используется из-за неустойчивости многих α-аминокислот в этих условиях. Обычно гидролиз осуществляют в кислой среде — в запаянной ампуле (в вакууме или атмосфере азота) с 20%-й соляной кислотой при нагревании до температуры 110^0C в течение 24 ч. Некоторые α-аминокислоты могут претерпевать изменения и в кислой среде; например, в этих условиях триптофан полностью разрушается.

2.4.2. Денатурация

Пространственная структура белков способна нарушаться под влиянием ряда факторов — повышенной температуры, изменения кислотности среды, облучения ультрафиолетовыми или рентгеновскими лучами, механического воздействия (например, при сильном перемешивании растворов).

При денатурации разрушаются четвертичная, третичная и вторичная структуры белка. Первичная структура сохраняется. Сущность этого процесса состоит в разрушении водородных связей, солевых и иных мостиков, поддерживающих пространственные структуры молекулы, вследствие чего она теряет специфическую пространственную форму, дезориентируется и утрачивает свое биологическое действие (рис.6).

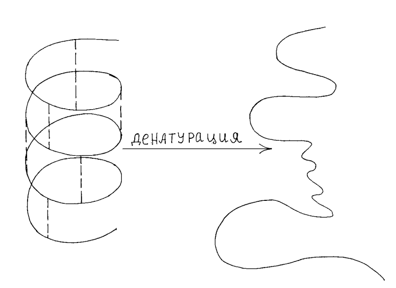


Рис.6. Нарушение конфигурации белковой молекулы при денатурации

Денатурация может быть обратимой, это так называемая ренатурация, если она приводит к легко восстанавливаемому изменению в структуре. Необратимая денатурация часто происходит при тепловом воздействии (например, свертывание яичного альбумина при варке яиц).

Сильное нагревание вызывает не только денатурацию белков, но и их разложение с выделением летучих продуктов.

2.4.3. Качественные реакции

Белки дают характерные цветные реакции, по которым их можно распознать среди других веществ.

2.4.3.1. Ксантопротеиновая реакция

Если к раствору белка прилить концентрированный раствор азотной кислоты, то появляется желтое окрашивание (происходит нитрование бензольных колец). Эту реакцию можно наблюдать на коже рук при неосторожном обращении в лаборатории с азотной кислотой.

2.4.3.2. Биуретовая реакция

При взаимодействии со свежеприготовленным гидроксидом меди(II) белок образует комплексное соединение интенсивно фиолетового цвета. Это качественная реакция на вещества, содержащие не менее двух амидных группировок. Белки дают целый ряд цветных реакций, обусловленных наличием определенных аминокислотных остатков или химических группировок.

2.5. Превращение белков в организме

Животные организмы строят свои белки из аминокислот тех белков, которые они получают с пищей. Поэтому, наряду с жирами и углеводами, белки – обязательный компонент нашей пищи.

Некоторые из аминокислот могут синтезироваться в организме человека из других, не входящих в состав белка соединений. Такие аминокислоты называют заменимыми. Но есть незаменимые аминокислоты, в организме человека они не синтезируются. Их всего восемь: валин, лейцин, изолейцин, лизин, треонин, метионин, фенилаланин, триптофан (см. табл. 12). Именно поэтому белок — важнейшая составная часть пищи. Ежедневно взрослому человеку требуется около 80 г аминокислот, из них незаменимых — 30 г. Любая пища характеризуется определенным соотношением аминокислот. В этом смысле идеально женское молоко. По составу к нему близки животные белки (например, мясо), а вот состав растительных белков сильно отличается от идеального (в пшенице, например, недостает лизина).

В процессе переваривания пищи происходит гидролиз белков под влиянием ферментов. В желудке они расщепляются на более или менее крупные “осколки” — полипептиды, которые далее в кишечнике гидролизуются до аминокислот. Последние всасываются ворсинками кишечника в кровь и поступают во все ткани и клетки организма. В отличие от углеводов и жиров, аминокислоты в запас не откладываются.

Большая часть аминокислот расходуется на синтез белков, которые идут на увеличение белковой массы организма при его росте, и на обновление

белков, распадающихся в процессе жизнедеятельности. Синтез белков идет с поглощением энергии. Аминокислоты используются в организме и для синтеза небелковых соединений, например нуклеиновых кислот.

Часть аминокислот подвергается постепенному распаду и окислению. При этом азот отщепляется в виде аммиака, который превращается в мочевину и выводится из организма с мочой. Углерод и водород окисляются до углекислого газа и воды. Эти процессы идут с выделением энергии. Однако в качестве энергетического источника белки имеют второстепенное значение, уступая в этом углеводам и жирам. Основная роль белков в организме иная (см. стр. 261).

2.6. Проблема синтеза белков

Возможность получения белков путем химического синтеза давно волнует умы ученых, но только в последнее время определились успехи в этой области.

Почему же до сих пор белки не получают синтетически, подобно тому, как получают многие другие высокомолекулярные вещества? Причина — в чрезвычайной сложности белковых молекул. Ведь чтобы получить заданный белок, необходимо выяснить его аминокислотный состав, установить порядок чередования аминокислотных звеньев, определить пространственную конфигурацию белковой молекулы, а затем искусственно воспроизвести все это.

О способах установления первичной структуры говорилось в разд.2.2 (ч.IV). Синтезировать белок искусственно иногда бывает проще, чем установить его структуру. Пусть структура белка известна. Как же получить его в колбе?

Зададимся целью синтезировать искусственно один из самых простых белков — инсулин. Его молекула состоит из двух цепей А и В. Очевидно, нужно получить отдельно обе цепи, а затем соединить их. Итак, синтез цепи В молекулы инсулина. Будем проводить его с С - конца. Первая аминокислота — аланин. В первую очередь возьмем основу, к которой будем постепенно, кислоту за кислотой, приращивать инсулиновую цепь. В качестве такой основы можно брать ионообменные смолы, полистирол. Прикрепим к основе через карбоксильную группу первую аминокислоту — аланин.

Аланин зацепился карбоксильной группой за смолу, но аминогруппа у него свободна. Теперь к этой аминогруппе надо прикрепить через карбоксильную группу следующую аминокислоту — лизин. Это можно сделать путем ацилирования аланина хлорангидридом лизина:

…O
\\

```
          C—CH—N—H + Cl—C—CH—NH2     →
         /     |      |             ||    |          - HCl
      …O     CH3  H             O  (CH2)4NH2
         |
         H
смола
```

```
      O
       \\
  →  C—CH—N—C—CH—NH2
      /      |      |    ||   |
     O     CH3  H   O  (CH2)4NH2
     |
     H
```

Однако в самом лизине есть аминогруппа, и непонятно, почему хлорангидрид лизина должен взаимодействовать лишь с аминогруппой первой кислоты (аланина), а не даст полиамид лизина?

Как же быть? Нужно защитить аминогруппу лизина от действия хлорангидридов. Для этого ее ацилируют ангидридом трифторуксусной кислоты.

```
                                                O                                                     O
                                               //                                                    //
CF3 — C — O — C — CF3   +   NH — CH —— C          ————→       CF3 — C — NH — CH —— C
      ||      ||            |     |         \      - CF3COOH         ||          |         \
      O       O             H   (CH2)4NH2   OH                       O         (CH2)4NH2   OH
```

Почему ацилируют NH_2-группу лизина именно ангидридом трифторуксусной кислоты, а не ангидридом уксусной кислоты? Дело в том, что трифторацетильную защиту потом легко будет снять гидролизом образующегося пептида, а ацетильная группа “держится” за аминогруппу прочно, наша же цель — посадить ее “на время”.

Следующая стадия заключается в ацилировании по аминогруппе "привязанного” к смоле аланина хлорангидридом трифторацетилированного лизина. В случае лизина дело осложняется еще присутствием второй аминогруппы, но ее можно защитить какой-то группой X, которая не отщепляется с нее во время синтеза и удаляется только в самом конце:

```
    O                                               O
     \\                                             //
      C—CH—N—H  +  Cl—C—CH—NH—C         →
     /     |      |              ||    |              \    -HCl
  HO      CH3 H              O  (CH2)2-NH-X  CF3
```

```
   O               O                O
    \\             ||               //
 →  C—CH—N—C—CH—NH—C
    /     |    |        |            \
 HO     CH3  H      (CH2)4-NH-X CF3
```

В результате мы получаем дипептид с защищенной аминогруппой. Теперь аминогруппу надо освободить. Трифторацетильную защиту снимают, действуя на пептид слабым раствором щелочи. Получаем свободную аминогруппу, способную к взаимодействию со следующей аминокислотой — пролином:

```
 ... O                  O          H—ONa O
      \\                ||                 //
       C—CH—NH—C—CH—NH—C   →
      /     |                |              \
 ...  O    CH3             (CH2)4-NH-X CF3
      |
      H
 ...  O                 O
      \\                ||
 →    C—CH—NH—C—CH—NH2  +  CF3COONa
      /     |                |
 ... O    CH3             (CH2)4-NH-X
      |
      H
```

Очередная стадия, наверное, вам понятна — действие на дипептид хлорангидридом трифторацетилированного пролина. Потом снимаем защитную группу, действуем хлорангидридом трифторацетилированного треонина и так далее, пока не построим всю цепь из 30 аминокислот. Присоединяем последнюю кислоту — фенилаланин, снимаем защитную группу и, действуя кислотой, отсоединяем готовую цепь от смолы.

Таким же образом синтезируем вторую цепь, соединяем обе цепи, и искусственный инсулин готов!

Для синтеза одной из полипептидных цепочек инсулина требуется осуществить 89 реакций, а для получения другой — 138. Синтез веществ белковой природы был впервые осуществлен на примере двух

гормонов гипофиза (вазопрессина и окситоцина). Это полипептиды с небольшой молекулярной массой, состоящие каждый всего из 9 аминокислот.

В 1968 г. Б. Мэрифилду удалось синтезировать сравнительно сложный белок — фермент рибонуклеазу. Он состоит из 124 аминокислот. Этот синтез включал 11 931 стадию, он был проведен всего за три недели.

Синтез инсулина и рибонуклеазы — большое научное достижение.

Возможно в будущем, когда человек глубоко познает механизмы биосинтеза и овладеет закономерностями процессов, совершающихся в клетках, искусственное получение белков будет осуществляться на основе тех же принципов, которые столь совершенно отработаны в процессе развития органического мира.

В настоящее время искусственное получение белков осуществляется посредством микробиологического синтеза. Оказалось, что размножаясь на соответствующей питательной среде, некоторые микроорганизмы могут создавать обильную белковую массу. На отходах гидролизного производства спирта из древесины, например, выращивают кормовые дрожжи для животноводства. Быстро развивается микробиологический синтез белков на основе использования парафинов нефти. При помощи микроорганизмов производятся и другие вещества, например некоторые аминокислоты, витамины.

3. УГЛЕВОДЫ

3.1. Введение

Углеводы — природные соединения, состав которых может быть выражен общей формулой $C_n(H_2O)_m$.

Из этого правила есть немногочисленные исключения: есть углеводы не отвечающие этой формуле, но по другим признакам относящиеся к этому же классу веществ. Однако ни название класса, ни общая формула этих соединений не дают ясного представления об их химическом характере и строении. Термин “углеводы”, предложенный впервые профессором Юрьевского университета К. Шмидтом (1844), наводит на мысль, что их следует рассматривать как “гидраты” углерода, что было бы совершенно неправильно. Поэтому для этого класса соединений предложены и другие названия — сахариды, глюциды, которые не получили широкого распространения.

3.2. Нахождение и роль углеводов в природе

Углеводы входят в состав клеток и тканей всех растительных и животных организмов и по массе составляют основную часть органического вещества на Земле. В живой природе они имеют значение как источники энергии (в растениях — крахмал, в животных организмах — гликоген); структурные компоненты клеточных стенок растений (целлюлоза), бактерий, грибов; составные элементы жизненно важных веществ (нуклеиновые кислоты, коферменты, витамины). Некоторые углеводы и их производные используются как лекарственные средства.

Углеводы служат основным компонентом пищи млекопитающих. Глюкоза содержится в растительных соках, плодах, фруктах и особенно в винограде (отсюда ее название — виноградный сахар). Она — является обязательным компонентом крови и тканей животных и непосредственным источником энергии для клеточных реакций.

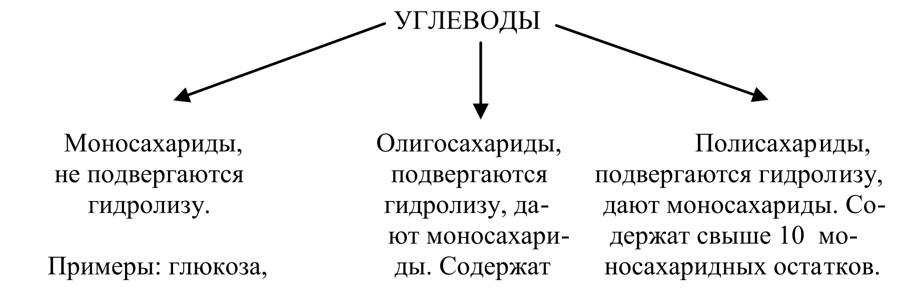
Углеводы образуются растениями в процессе фотосинтеза из углекислого газа и воды. Животные организмы не способны синтезировать углеводы и получают их из растительных источников. В самом общем виде фотосинтез может быть представлен как процесс восстановления оксида углерода (IV) с использованием солнечной энергии. Эта энергия освобождается в животных организмах в результате метаболизма при окислении углеводов:

Фотосинтез: x CO_2 + y H_2O + солнечная энергия $\rightarrow$ $C_x(H_2O)_y$ + x O_2

Метаболизм: $C_x(H_2O)_y$ + x O_2 $\rightarrow$ x CO_2 + y H_2O + энергия

Углеводы можно рассматривать как своеобразное химическое “депо” энергии. Часть выделяющейся при окислении углеводов энергии превращается в тепло, а часть — в новую химическую форму, которая затем расходуется в процессах жизнедеятельности (сокращение мышечных волокон, передача нервного импульса и др.)

3.3. Классификация



фруктоза, манноза, галактоза и др.	от 2 до 10 моносахаридных остатков. Примеры: фруктоза, лактоза, мальтоза и др.	Примеры: крахмал, целлюлоза, гликоген и др.

3.4. Моносахариды

Это твердые вещества, хорошо растворимые в воде, нерастворимые в неполярных органических растворителях. Водные растворы моносахаридов имеют нейтральную реакцию. Большинство простых углеводов обладает сладким вкусом. В свободном виде в природе встречается преимущественно глюкоза. Другие моносахариды в свободном состоянии встречаются редко и в основном известны как компоненты олиго- и полисахаридов.

Углеводы известны уже довольно давно, и поэтому каждый из них имеет историческое название. Эти названия почти не отражают структуру соответствующего соединения.

3.4.1. Строение глюкозы

Рассмотрим строение моносахаридов на примере глюкозы. Состав глюкозы выражается формулой $C_6H_{12}O_6$. Поскольку в молекулярной формуле глюкозы шесть атомов кислорода, можно предположить, что это многоатомный спирт. Качественной реакцией на многоатомные спирты является взаимодействие со свежеосажденным гидроксидом меди (II). Если раствор глюкозы прилить к гидроксиду меди (II), голубой осадок $Cu(OH)_2$ исчезает, образуя раствор василькового цвета, как и в случае глицерина. Этот опыт подтверждает принадлежность глюкозы к спиртам.

Хорошо известно химическое свойство спиртов — реакция этерификации. Оказалось, что один моль глюкозы взаимодействует с пятью молями уксусной кислоты. Значит, в составе глюкозы — пять гидроксильных групп.

Выясним характер еще одного кислородного атома. Если раствор глюкозы нагреть с аммиачным раствором оксида серебра (I), то получится характерное “серебряное зеркало”. Значит, шестой кислородный атом входит в состав альдегидной группы.

Поскольку все шесть атомов кислорода входят в состав функциональных групп, следовательно, атомы углерода, образующие скелет, соединены друг с другом непосредственно.

При восстановлении иодоводородом глюкозы образуется 2-иодгексан. Значит, углеродная цепь глюкозы — линейная, а не разветвленная, в

противном случае продуктом взаимодействия глюкозы с иодоводородом был бы разветвленный изомер 2-иодгексана.

Наконец, учтем, что альдегидная группа может находиться только в конце углеродной цепи, и многоатомные спирты устойчивы лишь в том случае, если их гидроксильные группы находятся при разных атомах углерода. На основании всех этих данных химическое строение глюкозы можно выразить формулой:

```
                                          O
                                         //
CH2—CH—CH—CH—CH—C
 |        |        |        |        |        \
OH     OH     OH     OH     OH        H
```

Следовательно, глюкоза – альдегидоспирт.

Однако другая качественная реакция на альдегидную группу — взаимодействие с фуксинсернистой кислотой — не идет (характерное красно-фиолетовое окрашивание не появляется).

Оказывается (что доказано спектральным анализом), в растворе глюкозы наряду с молекулами с открытой цепью атомов есть и циклические, причем процентное содержание циклической формы значительно превышает содержание открытой формы (открытой формы всего 0,02%).

Так как в молекуле глюкозы одновременно присутствуют карбонильная и гидроксильная группы, то возможна внутримолекулярная химическая реакция между ними, приводящая к образованию циклического полуацеталя:

```
 H     O                      H    OH
  \  //                        \  /
   C                            C
  ↑      ⇌                    \
 :OH                             O
```

Самые устойчивые циклы — 5- и 6-членные. Именно поэтому циклическая форма глюкозы — это шестичленный цикл:

```
    H   O                     H   OH
     \ //                      \ /
      C                         C ———————┐
      |                         |        |
  H — C — OH                H — C — OH   |
      |                         |        |
 HO — C — H       ⇌        HO — C — H    O
      |                         |        |
  H — C — OH                H — C — OH   |
      |                         |        |
  H — C — OH                H — C ———————┘
      |                         |
    CH2OH                     CH2OH
```

Процесс перехода от открытой формы к циклической и наоборот называется кольчато-цепной таутомерией.

Качественная реакция на альдегидную группу с аммиачным раствором оксида серебра (I) идет, так как она проводится при нагревании. При повышении температуры равновесие кольчато-цепной таутомерии смещается в сторону открытой формы, и концентрации нециклической глюкозы достаточно для этого взаимодействия. Реакция же с фуксинсернистой

кислотой возможна только при комнатной температуре (из-за неустойчивости данного реактива при повышенной температуре), однако при комнатной температуре процентное содержание открытой формы мало, а в циклической форме альдегидной группы нет. Малой концентрации нециклической глюкозы недостаточно для взаимодействия с фуксинсернистой кислотой.

Циклическую форму глюкозы и других углеводов удобнее изображать в виде структур Хеуорса:

CH_2OH H O H H H OH H HO OH H OH — CH_2OH H O OH H H OH HO H H OH

Выделенная OH -группа, образовавшаяся из альдегидной группы при циклизации моносахарида, называется гликозидным гидроксилом (или конкретно для глюкозы — глюкозидным гидроксилом). При внутримолекулярной реакции альдегидной группы с гидроксилом, вследствие вращения альдегидной группы вокруг связи C_2—C_1, равновероятна атака группы —OH

\

по группе C = O сверху и снизу, поэтому образующийся гликозидный гидроксил может

/

оказаться над плоскостью или под плоскостью кольца. В результате образуются две циклические формы: α-глюкоза и β-глюкоза.

Кристаллическая глюкоза состоит из циклических молекул α-формы. При растворении в воде образуются молекулы и β-формы. Это превращение идет через промежуточное образование альдегидной формы.

α- глюкоза ⇌ альдегидная форма глюкозы ⇌ β- глюкоза

В растворе устанавливается подвижное равновесие между тремя формами с преобладанием β-формы (64% — β-формы; 36% — α-формы и 0,02% — альдегидной формы).

3.4.2. Химические свойства глюкозы

3.4.2.1. Реакции по альдегидной группе

Восстановление

```
    H   O                                  CH2OH
     \ //                                    |
      C                                  H — C — OH
      |                                      |
  H — C — OH                            HO — C — H
      |                 + [H]                |
 HO — C — H          ---------->         H — C — OH
      |                                      |
  H — C — OH                             H — C — OH
      |                                      |
  H — C — OH                               CH2OH
      |
    CH2OH

   глюкоза                                 сорбит
```

[H] = H_2 /kat или $NaBH_4$

При восстановлении углеводов получают многоатомные спирты — глициты. Шестиатомный спирт, полученный при восстановлении глюкозы, называется сорбитом и используется в качестве заменителя сахара для больных сахарным диабетом.

Окисление

а) Мягкими окислителями:

```
    H   O                         HO   O
     \ //                           \ //
      C                              C
      |                              |
  H — C — OH                     H — C — OH
      |                              |
 HO — C — H        + [O]        HO — C — H
      |         ---------->          |
  H — C — OH                     H — C — OH
      |                              |
  H — C — OH                     H — C — OH
      |                              |
    CH2OH                          CH2OH

   глюкоза                   глюконовая кислота
```

[O] — аммиачный раствор Ag_2O или бромная вода.

б) Сильными окислителями:

```
    H   O                         HO   O
     \ //                           \ //
      C                              C
      |                              |
  H — C — OH                     H — C — OH
      |                              |
 HO — C — H        + [O]        HO — C — H
      |         ---------->          |
  H — C — OH                     H — C — OH
      |                              |
  H — C — OH                     H — C — OH
      |                              |
    CH2OH                            C
                                   /  \\
                                 HO    O

   глюкоза                   глюкаровая кислота
```

[O] = HNO_3 (конц.)

в) Избирательное окисление первичной спиртовой группы в присутствии ферментов:

```
     H   O                                H   O
      \ //                                 \ //
       C                                    C
       |                                    |
   H — C — OH          + [O]            H — C — OH
       |            ─────────►              |
  HO — C — H         ферменты          HO — C — H
       |                                    |
   H — C — OH                           H — C — OH
       |                                    |
   H — C — OH                           H — C — OH
       |                                    |
     CH2OH                                  C
                                          /  \\
                                        HO    O
                                  глюкуроновая кислота
```

Последняя реакция протекает в организмах животных и человека, но в лабораторных условиях ее осуществить сложно.

Для открытой формы глюкозы характерны все химические реакции альдегидов, которые идут при нагревании, так как при повышенной температуре содержание открытой формы глюкозы достаточно велико.

Присоединение по карбонильной группе

```
                                            CN
                                            |
                                        H — C — OH
                                            |
                                        H — C — OH
                                            |
                               ┌──►    HO — C — H
                               │            |
                               │        H — C — OH
                               │            |
     H   O                     │        H — C — OH
      \ //                     │            |
       C                       │          CH2OH
       |                       │
   H — C — OH                  │
       |                       │
  HO — C — H    +   HCN  ──────┤
       |                       │            CN
   H — C — OH                  │            |
       |                       │       HO — C — H
   H — C — OH                  │            |
       |                       │        H — C — OH
     CH2OH                     │            |
                               └──►    HO — C — H
                                            |
                                        H — C — OH
                                            |
                                        H — C — OH
                                            |
                                          CH2OH
```

На этой реакции основан синтез Килиани – Фишера, позволяющий переходить от углеводов с меньшим количеством атомов углерода к углеводам с более длинной углеродной

цепью. Для этого полученные нитрилы подвергают гидролизу, а затем восстанавливают амальгамой натрия.

3.4.2.2. Реакции по гидроксильным группам

Взаимодействие со свежеосажденным гидроксидом меди (II)

Это качественная реакция на многоатомные спирты, фрагмент которого есть в глюкозе. При взаимодействии водного раствора глюкозы с голубым осадком $Cu(OH)_2$ образуется комплекс василькового цвета (см. разд.2.6.1, ч.III, с.171). Как и другие спирты, глюкоза вступает в реакции с кислотами, давая сложные эфиры, в реакции замещения с галогеноводородными кислотами и др.

Образование простых эфиров

Рассмотрим эту реакцию на циклической форме глюкозы, иначе невозможно объяснить, почему 1 моль глюкозы в присутствии кислоты взаимодействует только с 1 молем метилового спирта. Если рассматривать открытую форму глюкозы, то пять гидроксильных групп должны вступать в реакцию с метанолом в кислой среде, если метанол взят в избытке.

Все объяснимо, если принять во внимание циклическую форму глюкозы, в которой именно один гидроксил отличается от всех остальных. Это гидроксил, образовавшийся из альдегидной группы при циклизации молекулы глюкозы, полуацетальный, или глюкозидный, гидроксил:

CH_2OH, H, O, H, H, OH, H, HO, OH -глюкозидный гидроксил, H, OH

α- глюкоза

полуацеталь глюкозы + CH_3OH $\xrightarrow[-H_2O]{H^+}$ ацеталь глюкозы, метилглюкозид (OCH_3)

Для образования простых эфирных групп по всем ОН - группам глюкозы необходимы специальные условия:

Алкилирующий агент — диметилсульфат $CH_3—O—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\|}{S}}—O—CH_3$ в щелочной среде.

$$C_6H_{11}O_5(OCH_3) + 2\,CH_3-O-SO_2-O-CH_3 \xrightarrow{-H_2SO_4} C_6H_7O(OCH_3)_5$$

При гидролизе полученного соединения, катализируемом кислотами, гидролизуется только ацетальная группа (образованная из глюкозидного гидроксила), но не простые эфиры:

$$C_6H_7O(OCH_3)_5 + H_2O \xrightarrow{H^+} C_6H_7O(OCH_3)_4OH + CH_3OH$$

<u>Образование сложных эфиров</u>

$$C_6H_7O(OH)_5 + 5\,(CH_3CO)_2O \rightarrow C_6H_7O(OCOCH_3)_5 + 5\,CH_3COOH$$

Пентаацетат глюкозы легко гидролизуется с образованием глюкозы.

3.4.2.3. Б р о ж е н и е

а) Спиртовое

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{дрожжи}} 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2$$

б) Молочнокислое

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{молочнокислые бактерии}} 2\,CH_3-CH(OH)-COOH$$

молочная кислота

3.4.3. Получение глюкозы

Получают глюкозу в промышленности гидролизом олиго- и полисахаридов преимущественно из крахмала, нагревая его с водой в присутствии катализаторов — минеральных кислот (см. с.290).

3.4.4. Другие моносахариды

Русский ученый М. А. Розанов, занимавшийся изучением углеводов, предложил родоначальником ряда углеводов считать глицериновый альдегид. Причем, если его структура соответствует формуле (1), обозначать его D - глицериновым альдегидом (*dexter* — право), а его оптический изомер (2) — L-глицериновым альдегидом (*laevus* — лево):

```
    H   O             ¦         H   O
     \ //             ¦          \ //
      C               ¦           C
      |               ¦           |
  H—C—OH              ¦       HO—C—H
      |               ¦           |
      CH2OH           ¦           CH2OH
     (1)          зеркало        (2)
D-глицериновый              L-глицериновый
   альдегид                    альдегид
```

Впоследствии структуры право- и левовращающего изомеров глицериновых альдегидов, приписанные Розановым, удачно совпали с установленными физико-химическими методами.

В настоящее время все моносахариды, имеющие конфигурацию предпоследнего атома углерода (последнего хирального центра), как у D-глицеринового альдегида, относятся к D-сахаридам; как у L-глицеринового альдегида — к L-сахаридам. Схема D-ряда углеводов представлена на рис. 7. При добавлении каждого нового хирального атома углерода возможны две различные конфигурации (два направления группы OH). Аналогично можно составить L-ряд. Углеводы L-ряда будут зеркальным отражением соответствующих углеводов D-ряда.

Рис.7. Схема D-ряда моносахаридов (альдоз)

Так, L-глюкоза — зеркальное отображение D-глюкозы, свойства этих веществ одинаковы, за исключением отношения к плоскости поляризованного света. D- и L-глюкоза вращают плоскость поляризованного света на один и тот же угол, но в противоположных направлениях.

Все эти углеводы оптически активны, т.е. способны поворачивать плоскость поляризованного света, одни из них правовращающие, другие — левовращающие. Причем знак угла вращения плоскости поляризации света непосредственно нельзя связывать с их принадлежностью к D- или L-рядам, он определяется экспериментально.

Между тем для альдегидоспиртов с шестью атомами углерода (альдогексозы) на деле известно 32 стереоизомера. Значит, открытые структуры не учитывают наличие еще одного хирального углеродного атома в альдогексозах. В циклических формах альдогексоз имеется пять хиральных углеродных атомов:

Поскольку число стереоизомеров определяется по формуле 2^n (где n — число хиральных центров), то число стереоизомеров альдогексоз $2^5 = 32$, что находится в полном согласии с фактами.

Подобно глюкозе, другим моносахаридам также характерны открытые и циклические формы. Аналогичны свойствам глюкозы и химические свойства углеводов (окисление, восстановление, присоединение, присоединение — отщепление, образование простых и сложных эфиров и др.).

3.4.5. Фруктоза

Все рассмотренные выше моносахариды относятся к классу альдегидоспиртов, т.к. имеют в открытой форме альдегидную группу.

Однако один из кислородных атомов углеводов может входить в состав не альдегидной, а кетогруппы. Тогда мы будем иметь дело с кетоноспиртами, которые тоже могут иметь в своем составе 4,5 или больше атомов углерода.

Фруктоза — типичный представитель кетоноспиртов. Она представляет собой бесцветные кристаллы сладкого вкуса, хорошо растворимые в воде. Фруктоза в два раза слаще сахарозы и в три раза слаще глюкозы.

Молекулярная формула глюкозы $C_6H_{12}O_6$, следовательно, фруктоза — изомер глюкозы.

Фруктоза, подобно глюкозе может существовать в открытой и циклической формах, которые находятся в равновесии:

α-фруктоза

D-фруктоза

α-фруктоза

β-фруктоза

β-фруктоза

Для фруктозы наряду с шестичленными кольцами достаточно устойчивыми оказываются и пятичленные.

Химические свойства кетоноспиртов во многом похожи на свойства альдегидоспиртов. Фруктоза вступает в реакции, характерные для многоатомных спиртов (замещение гидроксильных групп, взаимодействие со свежеосажденным гидроксидом меди (II), реакции этерификации, образование простых эфиров, окисление), и реакции, характерные для кетонов (нуклеофильное присоединение по карбонильной группе, восстановление, реакции присоединения — отщепления и др.).

При взаимодействии фруктозы с метанолом в кислой среде, как и в случае глюкозы, реагирует лишь полукетальный гидроксил — гликозидный гидроксил:

3.5. Олигосахариды

Углеводы в природе встречаются чаще всего в виде олигосахаридов или полисахаридов. Мы рассмотрим некоторые наиболее важные ди- и полисахариды. Эти полимеры возникают в результате реакции между гидроксильными группами моносахаридов. Рассмотрим свойства дисахаридов на примере сахарозы, мальтозы и галактозы.

α- глюкоза + α- глюкоза → ($-H_2O$) α- мальтоза

Поскольку один гликозидный гидроксил в рассмотренном примере остается свободным, мальтоза, подобно моносахаридам, вступает в обычные реакции карбонильных соединений. Например, дает реакцию "серебряного зеркала". Поэтому мальтоза и подобные ей дисахариды называют восстанавливающими сахарами.

При отсутствии в олигосахариде свободного гидроксила, углевод относится к невосстанавливающим сахарам. Так, в сахарозе в образовании связи между остатками моносахаридов участвуют гликозидные гидроксилы α-глюкозы и β-фруктозы:

Сахароза — невосстанавливающий сахар. Она не восстанавливает оксид серебра (I).

Сахароза содержится в сахарном тростнике, сахарной свекле, соках растений и плодах.

Дисахариды способны гидролизоваться в кислой среде с образованием моносахаридов.

Мальтоза + H_2O → глюкоза + глюкоза

Лактоза + H_2O → глюкоза + галактоза

Сахароза + H_2O → глюкоза + фруктоза

Мальтоза, лактоза и сахароза — изомеры, молекулярная формула которых $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Дисахариды вступают во многие реакции, характерные для моносахаридов, например образуют простые и сложные эфиры, окисляются в кислоты, со свежеосажденным гидроксидом меди (II) дают комплекс василькового цвета.

3.6. Полисахариды

Это высокомолекулярные углеводы, состоящие из остатков моносахаридов. Полисахариды, состоящие из остатков одного моносахарида, называются гомополисахаридами, из остатков разных моносахаридов –гетерополисахаридами. К гомополисахаридам относятся многие полисахариды растительного (крахмал, целлюлоза, пектиновые вещества), животного (гликоген, хитин) и бактериального (декстрапы) происхождения.

Гетерополисахариды изучены меньше, однако они играют важную биологическую роль. Они связаны в организме с белками и образуют сложные надмолекулярные комплексы.

2.6.1. Крахмал

3.6.1.1. Строение и физические свойства

Это белое аморфное вещество. В холодной воде нерастворим, в горячей — набухает, образуя коллоидный раствор — клейстер.

Крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов: амилозы (10 — 20%) и амилопектина (80 — 90%). Он образуется в растениях в процессе фотосинтеза и “запасается” в клубнях, корнях, семенах. Крахмалом богаты картофель, рис, кукуруза и др.

Амилоза представляет собой высокомолекулярное соединение, состоящее из остатков α-глюкозы, причем цепь амилозы — неразветвленная, включающая 200 — 1000 глюкозных остатков, молекулярная масса 160000.

или ...—$C_6H_{10}O_4$—O—$C_6H_{10}O_4$—O—$C_6H_{10}O_4$—O— ...
или $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Амилопектин в отличие от амилозы имеет разветвленное строение. Молекулярная масса около 1 миллиона.

3.6.1.2. Химические свойства и превращение крахмала в организме

Химические свойства крахмала: гидролиз, реакции по гидроксильным группам, образование комплекса с раствором иода.

Гидролиз крахмала — ступенчатый процесс. В кислой среде или при быстром нагревании происходит гидролитическое расщепление макромолекулярной цепи на более мелкие осколки — декстрины. Декстрины растворяются в воде лучше, чем крахмал:

$$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow{+ H_2O} (C_6H_{10}O_5)_m \text{, где } m < n$$

Образование декстринов осуществляется при хлебопечении. Крахмал муки, превращенный в декстрины, легче усваивается организмом вследствие большей растворимости.

При дальнейшем гидролизе происходит расщепление связей молекулами воды в декстринах, образуется дисахарид — мальтоза:

$$\underset{\text{декстрины}}{(C_6H_{10}O_5)_m} \xrightarrow[\Delta]{+ H_2O,\ H^+} \underset{\text{мальтоза}}{m/2\ C_{12}H_{22}O_{11}}$$

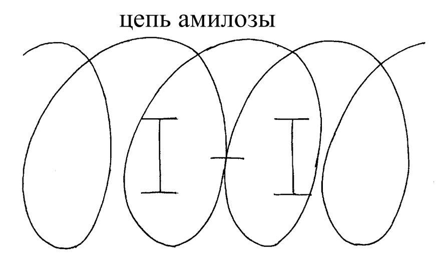
И конечный продукт гидролиза крахмала — α-глюкоза:

$$\underset{\text{мальтоза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow{+ H_2O,\ H^+} \underset{\alpha\text{-глюкоза}}{2\ C_6H_{12}O_6}$$

По гидроксильным группам крахмал образует простые и сложные эфиры.

Широко известную реакцию иода с крахмалом, при которой появляется характерное синее окрашивание, правильно было бы назвать реакцией иода с амилозой, так как именно она обуславливает появление синего окрашивания:

цепь амилозы



комплекс с иодом синего цвета

Крахмал является основным углеводом нашей пищи. Попадая в организм человека, крахмал подвергается гидролизу. Этот процесс начинается уже при пережевывании пищи во рту под действием фермента, содержащегося в слюне. Далее гидролиз крахмала продолжается в желудке и кишечнике. Образующаяся глюкоза всасывается через стенки кишечника в кровь и поступает в печень, а оттуда — во все ткани организма. Избыток глюкозы отлагается в печени в виде высокомолекулярного углевода — гликогена. Этот запасный гликоген между приемами пищи снова превращается в глюкозу по мере расходования ее в клетках организма.

3.6.2. Целлюлоза

3.6.2.1. Строение. Физические свойства

Это линейный полимер, состоящий из остатков β-глюкозы, содержащийся в большинстве растений (хлопок, лен, конопля, древесина и др.). Целлюлоза образует оболочки клеток растений, придает растениям необходимую прочность и эластичность. Выделенная из природных материалов, целлюлоза представляет собой твердое волокнистое вещество, не растворяющееся ни в воде, ни в обычных органических растворителях.

Схема образования макромолекул целлюлозы из β-глюкозы:

$$\ldots + n\,\text{β-глюкоза} + \ldots \xrightarrow{-\,nH_2O} \ldots$$

целлюлоза

Так как гликозидный гидроксил в β-глюкозе лежит над плоскостью кольца, а гидроксильная группа другой молекулы глюкозы, участвующая в образовании связи, — под плоскостью кольца, то кислородный мостик оказывается как бы изогнутым.

Молекулярная формула целлюлозы — $(C_6H_{10}O_5)_n$. Связи между остатками β-глюкозы не подвергаются гидролизу в организме человека, хотя α -глюкозидные связи крахмала легко расщепляются: столь высока специфичность ферментов!

3.6.2.2. Химические свойства целлюлозы

<u>Гидролиз</u>

$$\underset{\text{целлюлоза}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + n\,H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\text{β-глюкоза}}{n\,C_6H_{12}O_6}$$

Этот процесс осуществляется также в организмах некоторых животных под действием микроорганизмов.

<u>Реакции по гидроксильным группам</u>

а) Образование простых эфиров:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n\ CH_3I \longrightarrow [C_6H_7O_2(OCH_3)_3]_n + 3n\ HI$$

Полученное соединение — метиловый эфир целлюлозы — используется для изготовления лаков, эмалевых красок, упаковочных пленок.

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n\ CH_3OH \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} [C_6H_7O_2(OCH_3)_3]_n + 3n\ H_2O$$

б) Образование сложных эфиров:

$$\underset{\text{целлюлоза}}{[C_6H_7O_2(OH)_3]_n} + 3n\ HO{-}NO_2 \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n + 3n\ H_2O$$

Упрощенно это можно записать так:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n\ HO{-}NO_2 \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n + 3n\ H_2O$$

В зависимости от концентрации азотной кислоты и от других условий, в реакцию этерефикации вступают одна, две или все три гидроксильные группы каждого звена молекулы целлюлозы.

Общее свойство нитратов целлюлозы — их чрезвычайная горючесть. Тринитрат целлюлозы, называемый пироксилином, — сильное взрывчатое вещество. Он применяется для производства бездымного пороха.

Очень важными являются также уксуснокислые эфиры целлюлозы — диацетат и триацетат целлюлозы:

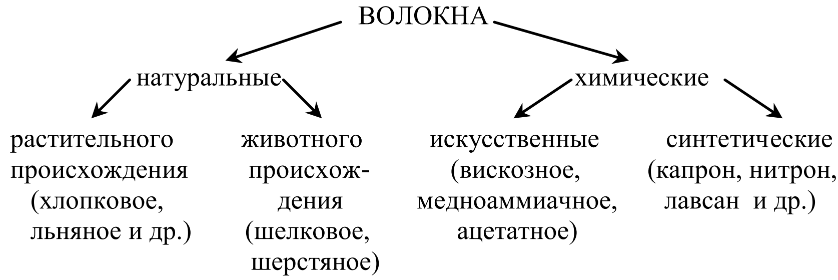
$$\left[C_6H_7O_2\left(O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3\right)_3\right]_n \qquad \left[C_6H_7O_2(OH)\left(O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3\right)_2\right]_n$$

триацетат целлюлозы — диацетат целлюлозы

Диацетат и триацетат целлюлозы используют для производства искусственного ацетатного волокна.

3.6.2.2. Получение ацетатного волокна

Волокнистые материалы, используемые для изготовления одежды и различных изделий домашнего обихода, можно классифицировать следующим образом:



Искусственные волокна — это волокна, получаемые из природных полимеров неупорядоченной структуры путем той или иной обработки в материал с упорядоченным расположением молекул. В отличие от искусственных, волокна, получаемые из синтетических полимеров,

называют синтетическими. О получении синтетического волокна капрона см. разд.1.3.2, ч. IV.

АЦЕТАТНОЕ ВОЛОКНО

В качестве исходного природного полимера для получения искусственных волокон берут целлюлозу, выделенную из древесины, или хлопковый пух, остающийся на семенах хлопчатника после того, как с него снимут волокна хлопка.

Чтобы линейные молекулы полимера расположить вдоль оси образуемого волокна, необходимо их прежде всего отделить друг от друга, сделать подвижными, способными к перемещению. Это можно достичь расплавлением полимера или его растворением. Расплавить целлюлозу невозможно: при нагревании она разрушается. Надо, следовательно, искать возможность растворения целлюлозы. Этого можно достичь путем предварительной химической обработки.

Целлюлозу обрабатывают уксусным ангидридом $CH_3—C(=O)—O—C(=O)—CH_3$ в присутствии серной кислоты (уксусный ангидрид — более сильное этерифицирующее средство, чем уксусная кислота).

Продукт этерификации — триацетат целлюлозы — растворяют в смеси дихлорметана CH_2Cl_2 и этилового спирта. Образуется вязкий раствор, в котором молекулы полимера уже могут перемещаться и принимать тот или иной нужный порядок.

С целью получения волокон раствор полимера продавливают через фильеры — металлические колпачки с многочисленными отверстиями. Тонкие струи раствора опускаются в вертикальную шахту высотой примерно 3 метра, через которую проходит нагретый воздух.

Под действием теплоты растворитель испаряется и триацетат целлюлозы образует тонкие длинные волоконца, которые скручиваются затем в нити и идут на дальнейшую переработку. При прохождении через отверстия фильеры, макромолекулы начинают вытягиваться вдоль струи раствора. В процессе дальнейшей обработки расположение макромолекул в них становится еще более упорядоченным. Это приводит к большой прочности волоконец и образуемых ими нитей.

Часть искусственного волокна используется не в виде длинных нитей (шелка), а в виде штапеля — резаных и скрученных волокон длиной в несколько сантиметров.

Ацетатное волокно меньше теряет прочность во влажном состоянии, чем искусственное вискозное волокно. Вследствие более низкой теплопроводности оно лучше сохраняет теплоту. Кроме того, это волокно

отличается мягкостью, меньше садится при стирке, обладает приятным блеском. Все это делает его ценным текстильным материалом.

Однако по гигиеническим свойствам ацетатное волокно уступает хлопковому. Поскольку большинство гидроксильных групп в нем этерифицировано, у него меньше возможностей для установления водородных связей с молекулами воды, поэтому оно менее гигроскопично.

ЧАСТЬ V

ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

1. ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Рассматривая химические свойства, нельзя не заметить, как тесно связаны органические соединения взаимопереходами: из веществ одного класса путем последовательных превращений можно получать вещества многих других классов. Эту генетическую цепь последовательных превращений от углеводородов до наиболее сложных органических веществ можно проследить по схеме (рис.8).

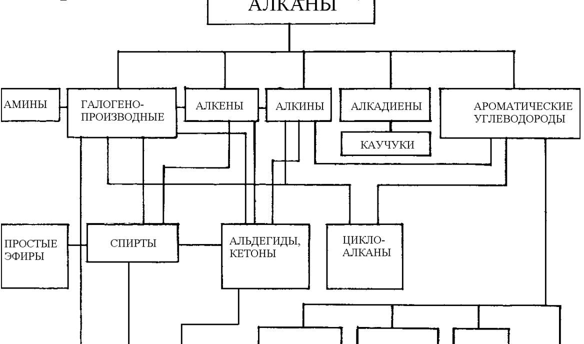


Рис.8. Схема генетической связи органических соединений. Стрелки на схеме не указаны, чтобы не загромождать рисунок. Часто возможен и обратный переход

Если учесть, что углеводороды, лежащие в основе органических соединений, в свою очередь, могут быть синтезированы из углерода и водорода, значит органические вещества генетически связаны с неорганическими. Эту связь можно проследить и через образование ацетилена из неорганических веществ.

$$\underset{\text{известняк}}{CaCO_3} \rightarrow CaO \xrightarrow{+C} CaC_2 \xrightarrow[-Ca(OH)_2]{H_2O} C_2H_2 \rightarrow \text{другие органические соединения}$$

2. ПРИНЦИПЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

2.1. Планирование синтеза

СИНТЕЗ — это процесс получения вещества определенного строения из ряда наиболее простых или отличающихся от него соединений, с помощью одной или нескольких химических реакций.

Любой органический синтез представляет собой определенную последовательность отдельных реакций, приводящих к заданной молекулярной структуре. Составление схемы того или иного синтеза является обычно результатом логического мышления. Однако существует много весьма сложных синтезов, планирование которых требует не только знаний, но и больших навыков. Эти навыки можно приобрести путем постоянной тренировки в составлении схем синтезов. Мы дадим лишь

общие подходы, которые можно использовать при решении наиболее типичных проблем синтеза.

Конструирование молекулы, имеющей определенное строение, иногда представляет собой довольно простую операцию. Например, если нужно заменить одну функциональную группу на другую:

$$\underset{\displaystyle Cl}{R\text{—}\overset{}{CH}\text{—}R} \xrightarrow{\text{KOH, водн. раствор}} \underset{\displaystyle OH}{R\text{—}CH\text{—}R}$$

или когда требуется провести перегруппировку углеродного скелета простой молекулы:

$$CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_3 \overset{AlBr_3}{\rightleftarrows} CH_3\text{—}\underset{\displaystyle CH_3}{CH}\text{—}CH_3$$

Однако одновременное изменение и углеродного скелета, и функциональных групп может потребовать больших усилий при планировании.

К счастью, обычно имеется не один путь синтеза соединения В из соединения А. Фактически часто приходится решать, какой из двух или трех возможных путей лучше выбрать. В таких случаях необходимо рассмотреть следующие вопросы:

1. Насколько доступны исходные вещества?
2. Какой путь дает наибольший суммарный выход?
3. Какой путь связан с наименьшим числом отдельных стадий?
4. Какова стоимость исходных веществ?
5. Какой из путей требует наименьших затрат времени и труда?
6. Кроме того, необходимо учитывать легкость очистки продуктов реакций, их устойчивость, безопасность проведения тех или иных операций, токсичность используемых реагентов и т.д.

2.2. Ретросинтетический анализ

Обычно при решении синтетических задач выгодно составлять общую схему в обратном порядке. При этом не нужно стремиться представить себе весь синтез в целом. Единственно необходимым в этом случае является подбор отдельных одностадийных превращений и составление из них полной последовательности. Пусть Т — целевое соединение. Рассматривают все возможные способы, с помощью которых его можно получить из каких-либо промежуточных соединений — в одну стадию. Пусть эти промежуточные соединения T_1 и T_2. Соединения T_1 и T_2, в свою

очередь, в одну стадию можно получить из других промежуточных соединений:

```
              T
            //  \\
          T1      T2
        //  \\   //  \\
      T11  T12 T21  T22
```

И так до тех пор, пока в промежуточных соединениях не будут видны признаки известных или легко доступных веществ. Здесь идут в обратном направлении от конечного продукта к начальным, поэтому такой анализ называется **ретросинтетическим анализом**. Ретросинтетические превращения — это мысленные операции. Их обозначают стрелкой $\Rightarrow$.

Проведем ретросинтетический анализ на конкретном примере — синтезе изомасляной кислоты из н - пропилового спирта:

из $CH_3—CH_2—CH_2—OH$ получить $CH_3—CH(CH_3)—C(=O)—OH$

Эти соединения различаются тем, что у последнего имеется дополнительный атом углерода и новая функциональная группа.

Сначала план синтеза не вырисовывается, так как он включает слишком много стадий. Вместо того чтобы представить себе все промежуточные стадии сразу, лучше идти от целевого соединения в обратном направлении, обдумывая каждую стадию отдельно.

Какие же соединения можно использовать для получения изомасляной кислоты в одну стадию? Можно исходить из нитрилов или реактива Гриньяра:

$$CH_3—CH(CH_3)—CN + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3—CH(CH_3)—COOH$$

или

$$CH_3—CH(CH_3)—Mg—Br \xrightarrow{+ CO_2} CH_3—CH(CH_3)—C(=O)—OMgBr \xrightarrow[- Mg(OH)Br]{+ H_2O,\ H^+} CH_3—CH(CH_3)—COOH$$

Допустим, что для получения кислоты мы выбрали реакцию Гриньяра. Дальше нужно решить, как получить реактив Гриньяра. Для этой цели используют обычно соответствующие алкилгалогениды:

диэтиловый эфир

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—Br + Mg \rightarrow CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—MgBr$$

Обсудим теперь методы его получения. Имеются два общих пути синтеза галогенидов:

$$CH_3—CH = CH_2 + HBr \rightarrow CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—Br$$

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—OH + HBr \rightarrow CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—Br + H_2O$$

Пока мы еще не можем решить, какому методу следует отдать предпочтение. В первую очередь требуется выяснить, как получают пропилен и изопропиловый спирт. Пропилен можно получить в одну стадию исходя из н - пропилового спирта:

$$CH_3—CH_2—CH_2—OH \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} CH_3—CH = CH_2 + H_2O$$

Изопропиловый спирт синтезируют в две стадии из н - пропилового спирта. Следовательно, нужно исходить из пропилена.

Схема ретросинтетического анализа будет следующая:

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—COOH$$

$\Downarrow$ (левая ветвь) $\qquad\qquad$ $\Downarrow$ (правая ветвь)

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—MgBr \qquad\qquad CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CN$$

$$\Downarrow \qquad\qquad\qquad\qquad \Downarrow$$

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—Br \qquad\qquad CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—Br$$

$$\Downarrow \quad \Downarrow \qquad\qquad\qquad \Downarrow \quad \Downarrow$$

$$CH_3—CH = CH_2 \quad CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—OH \qquad CH_3—CH = CH_2 \quad CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—OH$$

$$\Downarrow \qquad\qquad \Downarrow \qquad\qquad \Downarrow \qquad\qquad \Downarrow$$

$$\underset{(1)}{CH_3—CH_2—CH_2—OH} \qquad CH_3—CH = CH_2 \qquad \underset{(3)}{CH_3—CH_2—CH_2—OH} \qquad CH_3—CH = CH_2$$

$$\Downarrow \qquad\qquad\qquad\qquad \Downarrow$$

$$\underset{(2)}{CH_3—CH_2—CH_2—OH} \qquad\qquad \underset{(4)}{CH_3—CH_2—CH_2—OH}$$

Из схемы видно, что возможны четыре пути получения изомасляной кислоты, исходя из н - пропанола. Второй и четвертый путь невыгодны, поскольку содержат большее число стадий, чем другие. Можно использовать первый или третий пути. Предпочтение отдадим первому, так как, чтобы из 2-бромпропана получить нитрил изомасляной кислоты (необходимый в (3)), нужен сильно токсичный цианид калия.

Теперь, написав все стадии в обратном порядке, получим необходимую схему синтеза:

$$CH_3—CH_2—CH_2—OH \xrightarrow[-\,H_2O]{H_2SO_4} CH_3—CH=CH_2 \xrightarrow{+\,HBr} CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—Br \xrightarrow{Mg}$$

$$\rightarrow CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—MgBr \xrightarrow[2)\ H_2O,\ H^+]{1)\ CO_2} CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix}$$

Таким образом, при составлении схемы в обратном порядке планирование органического синтеза утрачивает некоторую неопределенность.

2.3. Наращивание углеродной цепи

При синтезе соединения, содержащего большее число атомов углерода, чем исходное вещество, следует воспользоваться реакциями, в которых молекула исходного соединения усложняется на один атом или группу атомов углерода.

Решая вопрос о том, сколько атомов углерода можно одновременно вводить в молекулу и какими путями построения углеродной цепи воспользоваться, удобно прибегнуть к важнейшей операции ретросинтетического анализа — развязыванию связей (или “фрагментации”).

Например, мы хотим синтезировать 2-бутанон $CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}—CH_3$ из этанола. Планируя синтез в обратном порядке, попытаемся представить себе те фрагменты, т.е. группы атомов углерода, которые могут быть использованы для построения заданной четырехуглеродной цепи с функциональной группой у второго атома углерода. Ниже приводится несколько возможных наборов фрагментов:

1) C—C + C—C; 2) C—C—C + C; 3) C—C + C + C

Теперь вопрос ставится так: с помощью каких реакций можно связать молекулы, соответствующие этим фрагментам, чтобы получить метилэтилкетон или соединение, легко превращаемое в этот кетон? Здесь нужно использовать знание обычных органических реакций. Применив известный метод получения кетонов для первого набора фрагментов С—С + С—С, получим следующую схему:

$$CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}—CH_3$$

$$\Downarrow$$

$$CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_3$$

$$\Downarrow$$

$$CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle OMgCl}{\underset{|}{CH}}—CH_3$$

$$\Downarrow$$

$$\Downarrow$$

$$CH_3—CH_2—MgCl$$

$$+$$

$$CH_3—C(=O)H$$

И уксусный альдегид, и этилмагнийхлорид не представляет труда синтезировать из этанола. Продолжим ретросинтетический анализ:

$$CH_3—C(=O)H \Downarrow CH_3—CH_2—OH$$

$$CH_3—CH_2—MgCl \Downarrow CH_3—CH_2—Cl \Downarrow CH_3—CH_2—OH$$

Напишем все стадии в обратном порядке:

O

Cu //
CH_3—CH_2—OH → CH_3—C
\
H

CH_3—CH_2—OH + HBr → CH_3—CH_2—Br + H_2O

диэтиловый
эфир
CH_3—CH_2—Br + Mg → CH_3—CH_2—MgBr

O
// эфир H_2O
CH_3—CH_2—MgBr + CH_3—C → CH_3—CH—CH_2—CH_3 →
\ | -MgOHBr
H OMgBr

[$Na_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4]
→ CH_3—CH—CH_2—CH_3 → CH_3—C—CH_2—CH_3
| ‖
OH O

Для второго набора фрагментов (С—С—С + С) необходимо, по-видимому, сначала построить трехуглеродный фрагмент из исходного этанола. Синтез только одноуглеродного фрагмента из этанола потребует по меньшей мере трех стадий:

O
//
CH_3—CH_2—OH + [O] → CH_3—C
\
OH

O O
// //
CH_3—C + $AgNO_3$ → CH_3—C + HNO_3
\ \
OH OAg

O
//
CH_3—C + Br_2 → CH_3—Br + CO_2 + AgBr
\
OAg

Поскольку имеется достаточно удобный путь синтеза целевого соединения по первому варианту (С—С + С—С), нет необходимости обсуждать далее второй вариант. Те же соображения относятся и к третьему набору фрагментов (С—С + С + С), так как он содержит два одноуглеродных компонента. Имеются и другие пути, которые также находят применение:

1) С—С + С—С.

$CH_3—CH_2—OH + HBr \rightarrow CH_3—CH_2—Br + H_2O$

$CaC_2 + 2\ H_2O \rightarrow CH \equiv CH + Ca(OH)_2$

$2CH \equiv CH + Na \xrightarrow{\text{в жид. } NH_3} 2CH \equiv CNa + H_2$

$CH_3—CH_2—Br + CH \equiv CNa \rightarrow CH_3—CH_2—C \equiv CH + NaBr$

$CH_3—CH_2—C \equiv CH + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4,\ HgSO_4} CH_3—CH_2—C(=O)—CH_3$

2) С—С—С + С

$CO + H_2 \xrightarrow[\Delta,p]{ZnO - Cr_2O_3} CH_3OH$

$CH_3OH + HI \rightarrow CH_3I + H_2O$

$CH_3I + Mg \xrightarrow{\text{диэтиловый эфир}} CH_3MgI$

$CH_3—CH_2—OH + HBr \rightarrow CH_3—CH_2—Br + H_2O$

$CH_3—CH_2—Br + Mg \xrightarrow{\text{диэтиловый эфир}} CH_3—CH_2—MgBr$

$CH_3—CH_2—MgBr + CO_2 \rightarrow CH_3—CH_2—C(=O)OMgBr$

$$CH_3—CH_2—C(=O)—OMgBr + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3—CH_2—C(=O)—OH + MgOHBr$$

$$CH_3—CH_2—C(=O)—OH + [LiAlH_4] \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—OH$$

$$CH_3—CH_2—CH_2—OH \xrightarrow{Cu} CH_3—CH_2—C(=O)—H$$

$$CH_3—CH_2—C(=O)—H + CH_3MgI \rightarrow CH_3—CH_2—CH(CH_3)—OMgI$$

$$CH_3—CH_2—CH(CH_3)—OMgI + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3—CH_2—CH(CH_3)—OH + MgOH$$

$$CH_3—CH_2—CH(OH)—CH_3 + [O] \rightarrow CH_3—CH_2—C(=O)—CH_3$$

Вот реакции, обычно используемые для наращивания углеродной цепи молекулы на один или несколько атомов углерода. Перечень этих реакций, конечно, не является исчерпывающим:

1. $RMgX \xrightarrow{(1)\ CO_2;\ (2)\ H_3O^+} RCOOH$

(1) H—C—H

‖
O
(2) H_3O^+

2. RMgX → R—CH_2—OH

(1) H—C—CH_3
‖
O
(2) H_3O^+

3. RMgX → R—CH—CH_3
|
OH

(1) R_1—C—R_2
‖
O
(2) H_3O^+

4. RMgX → R—C(R_1)(OH)—R_2

```
            R1
            |
R—C—R2
            |
           OH
```

NaCN

5. Alk—X → AlkCN

HCN

6. R—C(=O)—H (CH_3) → R—C(OH)—CN
|
H (CH_3)

Cu_2Cl_2, NH_4Cl

7. 2CH ≡ CH → CH_2 = CH—C ≡ CH

(1) Na в жид. NH_3
(2) R_1X

8. (R)HC ≡ CH → (R)HC ≡ C—R_1

Na

9. 2RX → R—R

10. $C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{RX} C_6H_5\text{–}R$

11. $C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{R\text{–}C(=O)X} C_6H_5\text{–}C(=O)\text{–}R$

12. $(RCOO)_2Ca \rightarrow R\text{—}C(=O)\text{—}R$

13. Самоконденсация и смешанная конденсация альдегидов и кетонов.

Во всех реакциях R — алкильный или арильный радикал.

2.4. Укорочение углеродной цепи

Часто требуется проводить не наращивание, а расщепление имеющейся углеродной цепи или цикла с образованием более простой молекулы. В зависимости от используемого реагента можно одновременно удалять один, два или более углеродных атома. Иногда целесообразнее синтезировать сначала молекулу с более длинной углеродной цепью, а затем расщепить ее, чтобы в результате получить соединение заданной структуры. Примером может служить получение β-нафтойной кислоты. В этом случае выгоднее всего синтезировать кислоту из нафталина через промежуточное β-ацетильное производное:

$$C_{10}H_8 + CH_3\text{–}C(=O)Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_{10}H_7\text{–}C(=O)\text{–}CH_3$$

$$C_{10}H_7\text{–}C(=O)\text{–}CH_3 + [O] \longrightarrow C_{10}H_7\text{–}C(=O)\text{–}OH$$

Иллюстрацией другого метода отщепления одного углеродного атома может служить получение бромциклобутана из циклобутанкарбоновой кислоты по реакции Бородина — Хунсдикера:

$$\text{C}_4\text{H}_7\text{–C(=O)–OH} \xrightarrow[-\ HNO_3]{AgNO_3} \text{C}_4\text{H}_7\text{–C(=O)–OAg} \xrightarrow[-\ CO_2,\ -\ AgBr]{Br_2} \text{C}_4\text{H}_7\text{–Br}$$

При окислении боковые цепи, связанные с ароматическим ядром, укорачиваются до одного атома углерода:

$$C_6H_5\text{–}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_3 \xrightarrow{H^+,\ Na_2Cr_2O_7} C_6H_5\text{–}COOH$$

Методы уменьшения длины углеродной цепи:

1. $RCOOAg \xrightarrow{Br_2} RBr$ реакция Бородина – Хунсдикера

2. $R\text{—}C(=O\ (OH))\text{—}CH_3 \xrightarrow{(1)\ Cl_2,\ NaOH;\ (2)\ H_3O^+} R\text{—}C(=O)\text{—}OH$ галоформная реакция

3. $Y\text{—}CH_2\text{—}C(=O)\text{—}OH \rightarrow Y\text{—}CH_3$ декарбоксилирование

$Y = \text{—}C(=O)\text{—},\ \text{—}NO_2,\ \text{—}CN,\ \text{—}COOH$

(1) $KMnO_4$
(2) H_3O^+

4. $R—CH = CH—R_1 \rightarrow RCOOH + R_1COOH$ реакция Вагнера

5. $C_6H_5R \xrightarrow[(2)\ H_3O^+]{(1)\ KMnO_4} C_6H_5COOH$

6. $R_1\text{-}C(R_1) = CH_2(R_2) \xrightarrow[(2)\ Zn\ +\ CH_3COOH]{(1)\ O_3} R_1—C(=O)—R_1 + (R)H—C(=O)—H(R)$ реакция Гарриеса.

2.5. Правила составления схем синтеза

1. На каждой стадии обозначается только главный продукт реакции. Это означает, что вместо действительного уравнения составляется схема синтеза. В схеме синтеза показано только исходное вещество (перед стрелкой) и только основной продукт превращения (после стрелки).

2. Реагенты, катализаторы пишут в схеме над стрелкой, условия реакции — под стрелкой.

3. Отсутствие величины температуры и давления означает, что реакция проводится при комнатной температуре и атмосферном давлении.

4. Однажды синтезированное соединение может быть использовано в последующем синтезе без повторного указания пути его получения.

5. Любые неорганические соединения можно использовать без указания способов их получения.

6. Для экономии времени, необходимого для написания синтеза, две или более стадии могут быть включены в одну с указанием порядка осуществления различных процессов. Обычно объединяют не более двух стадий, причем только такие простые реакции, как гидролиз, изменение pH и т.п.

Например:

$$CH_3{-}CH_2{-}Br \xrightarrow{+\,NaCN} CH_3{-}CH_2{-}CN \xrightarrow{(1)\,OH^-;\ (2)\,H_3O^+} CH_3{-}CH_2{-}C(=O){-}OH$$

7. Если получают изомеры, то в схему синтеза включают стадию их разделения. По возможности реакциями, приводящими к образованию изомеров, пользоваться не следует.

8. После составления общей схемы синтеза каждую стадию необходимо заново обдумать и попытаться найти лучший путь для каждого отдельного превращения. Наиболее ценное изменение, которое можно сделать на любом этапе синтеза, — это, конечно, исключение какой-либо из стадий. Как правило, лучшей схемой синтеза является та, которая включает минимальное число стадий.

Предложенные ниже схемы синтезов попытайтесь сначала составить самостоятельно, а уже потом сравните вашу схему с ответом. Докажите, какой из путей синтеза оптимален. Некоторые синтезы предложены без разобранных ответов. Составьте эти схемы сами.

3. ПРИМЕРЫ СИНТЕЗОВ

3.1. Алканы. Циклоалканы

1. Из неорганических веществ получить изобутан.

$$CaC_2 \xrightarrow{+H_2O} HC \equiv CH \xrightarrow[\Delta,\ p]{+H_2,\ Fe} CH_2 = CH_2 \xrightarrow{+HBr} CH_3\text{—}CH_2Br \xrightarrow{Na}$$

$$\rightarrow CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_3 \xrightarrow{AlBr_3} CH_3\text{—}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\text{—}CH_3$$

2. Из неорганических веществ получить циклопропан.

$$C \xrightarrow[p]{+2H_2,\ Ni} CH_4 \xrightarrow{+Br_2} CH_3Br$$

$$CaC_2 \xrightarrow{+H_2O} C_2H_2 \xrightarrow{+Na} CH \equiv CNa \xrightarrow{+CH_3Br} CH \equiv C\text{—}CH_3 \xrightarrow[\Delta,\ p]{+H_2,Pd\ \text{отр.}}$$

$$\rightarrow CH_2 = CH\text{—}CH_3 \xrightarrow[600^0C]{+Cl_2} CH_2 = CH\text{—}CH_2Cl \xrightarrow{+HBr,\ \text{перекись}}$$

$$\rightarrow \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}\text{—}CH_2\text{—}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}} \xrightarrow{+Zn} \begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2 \text{—} CH_2 \end{array}$$

3. Из циклопропана получить 2,3-диметилбутан.

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2 \text{—} CH_2 \end{array} \xrightarrow{+HBr} CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH_2Br \xrightarrow{NaOH\ \text{спирт. р-р}} CH_3\text{—}CH = CH_2 \rightarrow$$

$$\xrightarrow{+HBr} CH_3\text{—}\underset{|}{CH}\text{—}Br \xrightarrow{Na} CH_3\text{—}\underset{|}{CH}\text{—}\underset{|}{CH}\text{—}CH_3$$

CH_3 CH_3 CH_3

3.2. Алкены

1. Из карбида кальция получить 1,3-бутадиен.

$$CaC_2 \xrightarrow{+H_2O} C_2H_2 \xrightarrow{Cu_2Cl_2,\ NH_4Cl} CH_2=CH—C\equiv CH \xrightarrow[\Delta,\ p]{+H_2,\ Pd\ отр.} CH_2=CH—CH=CH_2$$

2. Из 1-пропанола получить 2-пропанол.

$$CH_3—CH_2—CH_2—OH \xrightarrow{Al_2O_3} CH_3—CH=CH_2 \xrightarrow{+H_2O,\ H_2SO_4} CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_3$$

3. Из 2-пропанола получить 1-пропанол.

$$CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2=CH—CH_3 \xrightarrow{+HBr,\ перекись} \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}—CH_2—CH_3 \rightarrow$$

$$\xrightarrow{+KOH\ (водн.)} CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_3$$

4. Из пропена получить 2-бутен.
5. Из пропана получить метилпропен.
6. Из масляной кислоты получить 2,3-диметил-2-бутен.
7. Из пропена получить бутилацетат.

3.3. Алкины

1. Из карбида кальция получить 1-бутин.

$$CaC_2 \xrightarrow{H_2O} CH \equiv CH \xrightarrow[\Delta,\ p]{+H_2,\ Pd\ \text{отр.}} CH_2 = CH_2 \xrightarrow{+HBr} CH_3—CH_2Br$$

$$CH \equiv CH \xrightarrow{+Na\ \text{в жид.}\ NH_3} CH \equiv CNa \xrightarrow{CH_3—CH_2Br} CH_3—CH_2—C \equiv CH$$

2. Из н-бутилбромида получить 2-бутин.

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—Br \xrightarrow{KOH\ \text{в спирте}} CH_3—CH_2—CH = CH_2 \rightarrow$$

$$\xrightarrow{+HBr} CH_3—CH_2—\underset{\underset{Br}{|}}{CH}—CH_3 \xrightarrow{KOH\ \text{в спирте}} CH_3—CH = CH—CH_3 \rightarrow$$

$$\xrightarrow{+Br_2} CH_3—\underset{\underset{Br}{|}}{CH}—\underset{\underset{Br}{|}}{CH}—CH_3 \xrightarrow{KOH\ \text{в спирте}} CH_3—C \equiv C—CH_3$$

3. Из ацетона и иодистого метила получить 2-метил-3-бутин-2-ол

$$CH_3—I \xrightarrow[\text{диэтил. эфир}]{+Mg} CH_3MgI$$

$$CaC_2 \xrightarrow{+H_2O} CH \equiv CH \xrightarrow{CH_3MgI} CH \equiv CMgI \xrightarrow{(1)\ CH_3—\overset{\overset{O}{||}}{C}—CH_3,\ (2)\ H_3O^+}$$

$$\rightarrow CH \equiv C—\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}—CH_3$$

4. Из ацетилена получить 2-метил-1,3-бутадиен (изопрен).

5. Из ацетилена получить втор-бутиловый эфир уксусной кислоты.

6. Из пропина получить 2-бутанон.

3.4. Ароматические углеводороды и их производные

1. Из бензола и уксусной кислоты получить ацетофенон.

$$CH_3COOH \xrightarrow{SOCl_2} CH_3\text{–}C(=O)Cl \xrightarrow{+\ C_6H_6,\ AlCl_3} C_6H_5\text{–}C(=O)\text{–}CH_3$$

2. Из бензола получить о-хлорбензойную кислоту.

$$C + 2H_2 \xrightarrow[\Delta,\ p]{Ni} CH_4 \xrightarrow{+\ Cl_2,\ h\nu} CH_3Cl \xrightarrow[\Delta]{+\ C_6H_6,\ AlCl_3} C_6H_5CH_3 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[\Delta]{+\ Cl_2,\ FeCl_3} \text{o-}ClC_6H_4CH_3 + \text{p-}ClC_6H_4CH_3 \xrightarrow[\text{хроматографией}]{\text{разделение газовой}} \text{o-}ClC_6H_4CH_3$$

$$\xrightarrow{[KMnO_4]} \text{o-}ClC_6H_4COOH$$

3. Из бензола получить дифенилкетон (бензофенон).

$$C_6H_6 \xrightarrow[\Delta]{+\ Cl_2,\ FeCl_3} C_6H_5Cl \xrightarrow{Mg} C_6H_5MgCl \xrightarrow{(1)\ CO_2;\ (2)\ H_3O^+}$$

$$\longrightarrow C_6H_5COOH \xrightarrow{SOCl_2} C_6H_5\text{–}C(=O)\text{–}Cl \xrightarrow[\Delta]{+\ C_6H_6,\ AlCl_3} C_6H_5\text{–}C(=O)\text{–}C_6H_5$$

4. Из нитробензола получить м-хлорбромбензол.

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow[\Delta]{+\ Br_2,\ AlBr_3} \text{m-}BrC_6H_4NO_2 \xrightarrow{[H]} \text{m-}BrC_6H_4NH_2 \xrightarrow[0-5^0C]{+\ NaNO_2,\ +\ HCl}$$

$$\longrightarrow \text{m-}BrC_6H_4N^{+}\equiv N\ Cl^{-} \xrightarrow{Cu_2Cl_2} \text{m-}BrC_6H_4Cl$$

5. Из анилина и уксусного ангидрида получить п-дихлорбензол.

$C_6H_5NH_2 \xrightarrow{+ (CH_3CO)_2O} C_6H_5NHC(O)CH_3 \xrightarrow[CH_3COOH]{+ HNO_3} p\text{-}O_2NC_6H_4NHC(O)CH_3 \xrightarrow{[H]}$

$p\text{-}H_2NC_6H_4NHC(O)CH_3 \xrightarrow[\Delta]{OH^-} p\text{-}H_2NC_6H_4NH_2 \xrightarrow[0 - 5^0C]{+ NaNO_2,\ + HCl} p\text{-}ClN^+\equiv N\ C_6H_4\ N^+\equiv N\ Cl^- \xrightarrow{Cu_2Cl_2} p\text{-}ClC_6H_4Cl$

6. Из бензола и уксусного ангидрида получить о-нитроанилин.

$C_6H_6 \xrightarrow[\Delta]{+ HNO_3, +H_2SO_4} C_6H_5NO_2 \xrightarrow{[H]} C_6H_5NH_2 \xrightarrow{+ (CH_3CO)_2O}$

$\longrightarrow C_6H_5NHC(O)CH_3 \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} p\text{-}HO_3SC_6H_4NHC(O)CH_3 \xrightarrow[\Delta]{+ HNO_3, +H_2SO_4} 2\text{-}O_2N\text{-}4\text{-}HO_3SC_6H_3NHC(O)CH_3 \xrightarrow{(1) + H_3O^+;\ (2)\ OH^-}$

$\longrightarrow o\text{-}O_2NC_6H_4NH_2$

7. Из бензола и уксусного ангидрида получить п-аминоацетанилид.

$C_6H_6 \xrightarrow[\Delta]{+ HNO_3, +H_2SO_4} C_6H_5NO_2 \xrightarrow{[H]} C_6H_5NH_2 \xrightarrow{+ (CH_3CO)_2O}$

$\longrightarrow C_6H_5NHC(O)CH_3 \xrightarrow[\Delta]{+ HNO_3, +H_2SO_4} p\text{-}O_2NC_6H_4NHC(O)CH_3 \xrightarrow{[H]} p\text{-}H_2NC_6H_4NHC(O)CH_3$

8. Из бензола и уксусного ангидрида получить 2-бром-4-метилацетанилид.

9. Из анилина получить n-нитробензойную кислоту.

10. Из бензола и 2-хлорпропана получить 2,6-дибром-4-изопропилфенол.

11. Из бензола и метана получить н-пропилбензол и кумол (изопропилбензол).

12. Из бензола и этана получить ацетофенон.

13. Из метана получить коричный альдегид.

$$CH=CH-C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}$$

14. Из бензола получить орто - метилбензойную и мета - метилбензойную кислоты

3.5. Алкил- и алкенилгалогениды

1. Из этанола получить 2-бромбутан.

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} CH_2=CH_2 \xrightarrow[\Delta]{+O_2,\ Ag} \underset{\diagdown\ O\ \diagup}{CH_2-CH_2}$$

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{+HBr} CH_3-CH_2-Br \xrightarrow{Mg} CH_3-CH_2-MgBr \rightarrow$$

$$\xrightarrow{+\underset{\diagdown\ O\ \diagup}{CH_2-CH_2}} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OMgBr \xrightarrow{H_3O^+} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH \rightarrow$$

$$\xrightarrow{Al_2O_3} CH_3-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow{+HBr} CH_3-CH_2-CHBr-CH_3$$

2. Из этана получить хлористый винил.

$$CH_3-CH_3 \xrightarrow[p,\ \Delta]{Ni} CH_2=CH_2 \xrightarrow{+Cl_2} \underset{Cl}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{Cl}{\underset{|}{CH_2}} \xrightarrow{\text{KOH в спирте}} CH_2=\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}$$

3. Из пропана получить 2-хлор-1-бром-3-иодпропан.

$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow{Ni} CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{+Br_2} CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow{+ICl}$$

p, Δ 600⁰C | Br

$\rightarrow CH_2—CH—CH_2$ (Br, Cl, I)

$$\underset{\begin{array}{ccc}|&|&|\\Br&Cl&I\end{array}}{\rightarrow CH_2—CH—CH_2}$$

4. Из карбида кальция получить иодоформ.

$$CaC_2 \xrightarrow{H_2O} CH \equiv CH \xrightarrow{+H_2O,\ H_2SO_4,\ HgSO_4} CH_3—C(=O)H \xrightarrow{+NaOH,\ +I_2} CHI_3$$

5. Из ацетилена получить 1,2-дибромциклогексан.
6. Из ацетилена получить 1,2-дибромбутан.
7. Из бромпропана получить изопропиловый эфир изомасляной кислоты.
8. Из 1,2-дихлорэтана получить нитрил 2-бутеновой кислоты.
9. Из 1,2-хлорэтана получить 1,1-дихлорэтан.

3.6. Спирты

1. Из пропана получить изопропиловый и н-пропиловый спирты.

$$CH_3—CH_2—CH_3 \xrightarrow[p,\ \Delta]{Ni} CH_3—CH=CH_2 \xrightarrow{+H_2O,\ H_2SO_4} CH_3—CH(OH)—CH_3$$

$$CH_3—CH=CH_2 + HBr \xrightarrow{\text{перекись}} CH_3—CH_2—CH_2Br \xrightarrow{+KOH\ \text{водн.}} CH_3—CH_2—CH_2OH$$

2. Из этана получить изопропиловый спирт.

$$CH_3—CH_3 \xrightarrow{\Delta,\ p,\ Ni} CH_2=CH_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{+H_2O} CH_3—CH_2—OH \xrightarrow{[O]} CH_3—C(=O)OH \rightarrow$$

+ $Ca(OH)_2$ O ‖ O ‖ Δ O ‖ [H]

$$\rightarrow CH_3{-}\overset{\|}{\underset{}{C}}{-}O{-}Ca{-}O{-}\overset{\|}{C}{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}C{-}CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3{-}\overset{OH}{\overset{|}{CH}}{-}CH_3$$

3. Из этанола получить 3-метил-1-бутанол.

$$CH_3{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{[O]} CH_3{-}C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix} \xrightarrow{Ca(OH)_2} CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}Ca{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 \xrightarrow{[H]} CH_3{-}\overset{OH}{\overset{|}{CH}}{-}CH_3 \xrightarrow{+HCl} CH_3{-}\overset{Cl}{\overset{|}{CH}}{-}CH_3 \rightarrow$$

$$\xrightarrow{+Mg} CH_3{-}\underset{MgCl}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

$$CH_3{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{H_2SO_4(k)} CH_2 = CH_2 \xrightarrow[Ag]{+O_2} \underbrace{CH_2{-}CH_2}_{\diagdown O \diagup} \xrightarrow{+CH_3{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}MgCl}$$

$$\rightarrow CH_3{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{OMgCl}{\underset{|}{CH_2}} \xrightarrow{+H_3O^+} CH_3{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

4. Из н–пропилового спирта получить 2,3-диметилбутан.
5. Из 2-метил-1-пропанола получить нитрил изомасляной кислоты.
6. Из 2-метил 1-пропанола получить 2-хлор-3-метилбутан.
7. Из третбутилового спирта получить 3,3-диметил-1-бутин.

3.7. Альдегиды и кетоны

1. Из этанола получить ацетон.

$$CH_3—CH_2—OH \xrightarrow{[O]} CH_3—C\begin{matrix}{\scriptstyle //} O \\ {\scriptstyle \backslash} OH\end{matrix} \xrightarrow{Ca(OH)_2} (CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O)_2Ca \xrightarrow[\Delta]{} CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3$$

2. Из этана получить ацетальдегид.

$$CH_3—CH_3 \xrightarrow[\Delta,\ p]{Ni} CH_2 = CH_2 \xrightarrow{+ H_2O,\ H_2SO_4} CH_3—CH_2—OH \xrightarrow{Cu} CH_3—C\begin{matrix}{\scriptstyle //} O \\ {\scriptstyle \backslash} H\end{matrix}$$

3. Из бромистого этила получить пропионовый альдегид.

$$CH_3—CH_2—Br \xrightarrow{Mg} CH_3—CH_2—MgBr \xrightarrow{(1)\ CO_2;\ (2)\ H_3O^+} CH_3—CH_2—C\begin{matrix}{\scriptstyle //} O \\ {\scriptstyle \backslash} OH\end{matrix} \rightarrow$$

$$\xrightarrow{[H]} CH_3—CH_2—CH_2—OH \xrightarrow{[O]} CH_3—CH_2—C\begin{matrix}{\scriptstyle //} O \\ {\scriptstyle \backslash} H\end{matrix}$$

4. Из ацетилена получить 2-бутанон.

$$CH \equiv CH \xrightarrow[\Delta,\ p]{+ H_2,\ Pd\ отр.} CH_2 = CH_2 \xrightarrow{+ HBr} CH_3—CH_2—Br$$

$$CH \equiv CH + Na \xrightarrow[в\ жид.\ NH_3]{} CH \equiv CNa \xrightarrow{+ CH_3—CH_2Br} CH \equiv C—CH_2—CH_3 \rightarrow$$

$$\xrightarrow{+ H_2O,\ H_2SO_4,\ HgSO_4} CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_2—CH_3$$

5. Из уксусной кислоты получить формальдегид.

$$CH_3COOH \xrightarrow{AgNO_3} CH_3\text{—}C(=O)\text{—}OAg \xrightarrow{+Br_2} CH_3\text{—}Br \xrightarrow{+NaOH\ (\text{водн})} CH_3OH \xrightarrow{Cu} H\text{—}C(=O)\text{—}H$$

6. Из 1-бромбутана получить 2-бутанон.
7. Из 1-хлорпропана получить 2-метилпропаналь.
8. Из 1-хлорпропана получить ацетон.

3.8. Карбоновые кислоты и их функциональные производные

1. Из этанола получить пропионовую кислоту.

$$CH_3\text{—}CH_2\text{—}OH \xrightarrow{HBr} CH_3\text{—}CH_2\text{—}Br \xrightarrow{Mg} CH_3\text{—}CH_2\text{—}MgBr \rightarrow$$

$$\xrightarrow{(1)\ CO_2;\ (2)\ H_3O^+} CH_3\text{—}CH_2\text{—}COOH$$

2. Из этанола получить валериановую кислоту.

$$CH_3\text{—}CH_2\text{—}OH \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} CH_2=CH_2 \xrightarrow{+O_2,\ Ag} CH_2\text{—}CH_2 \text{ (эпоксид, мостик } O)$$

$$CH_3\text{—}CH_2\text{—}OH \xrightarrow{+HBr} CH_3\text{—}CH_2\text{—}Br \xrightarrow{Mg} CH_3\text{—}CH_2\text{—}MgBr \xrightarrow{(1)\ CH_2\text{—}CH_2\ (\backslash\ /\ O);\ (2)\ H_3O^+}$$

$$\rightarrow CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}OH \xrightarrow{+HBr} CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}Br$$

O

$$\xrightarrow{+NaCN} CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CN \xrightarrow{H_3O^+} CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—C(=O)OH$$

3. Из ацетона получить 2,2-диметилпропионовую кислоту.

$$CH_3—C(=O)—CH_3 \xrightarrow[(2)\ H_3O^+]{(1)\ Mg\ (Hg)} CH_3—C(OH)(CH_3) — C(OH)(CH_3)—CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4}$$

$$\rightarrow CH_3—C(CH_3)_2—C(=O)—CH_3 \xrightarrow[(2)\ H_3O^+]{(1)\ NaOH,\ Br_2} CH_3—C(CH_3)_2—COOH$$

4. Из пропана получить хлорангидрид пропионовой кислоты.

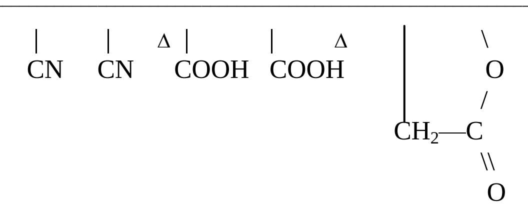
$$CH_3—CH_2—CH_3 \xrightarrow[p,\Delta]{Ni} CH_3—CH = CH_2 \xrightarrow[\text{перекись}]{+HBr} CH_3—CH_2—CH_2Br \xrightarrow{+KOH\ (\text{водн.})}$$

$$\rightarrow CH_3—CH_2—CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3—CH_2—C(=O)OH \xrightarrow{+SOCl_2} CH_3—CH_2—C(=O)Cl$$

5. Из карбида кальция получить янтарный ангидрид.

$$CaC_2 \xrightarrow{+H_2O} CH \equiv CH \xrightarrow[\Delta,\ p]{+H_2,\ Pd\ \text{отр.}} CH_2 = CH_2 \xrightarrow{+Br_2} CH_2(Br)—CH_2(Br) \rightarrow$$

$$\xrightarrow{+2\ NaCN} CH_2—CH_2 \xrightarrow{H_3O^+} CH_2—CH_2 \rightarrow CH_2—C(=O)$$



6. Из этанола получить смешанный ангидрид уксусной и пропионовой кислот.

7. Из уксусной кислоты получить малоновую кислоту.

8. Из этанола получить этилпропионат.

9. Из валериановой кислоты получить дибутилкетон.

10. Из этилена получить бромангидрид 2-бромпропановой кислоты.

3.9. Амины

1. Из пропионовой кислоты получить диэтилпропиламин.

$$CH_3-CH_2-C(=O)OH \xrightarrow{+AgNO_3} CH_3-CH_2-C(=O)OAg \xrightarrow{+Br_2} CH_3-CH_2-Br$$

$$CH_3-CH_2-C(=O)OH \xrightarrow{[H]} CH_3-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{+HBr} CH_3-CH_2-CH_2Br$$

$$2\ CH_3CH_2Br \xrightarrow{+NH_3} (CH_3CH_2)_2NH \xrightarrow{+CH_3CH_2CH_2Br} (CH_3CH_2)_2N-CH_2CH_2CH_3$$

2. Из изобутилового спирта получить изопропиламин.

$$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-OH \xrightarrow{[O]} CH_3-CH(CH_3)-C(=O)OH \xrightarrow{AgNO_3} CH_3-CH(CH_3)-C(=O)OAg \rightarrow$$

$$\xrightarrow{+Br_2} CH_3-CH(CH_3)-Br \xrightarrow{+NH_3} CH_3-CH(CH_3)-NH_2$$

3. Из этанола получить н-пропиламин.

$$CH_3—CH_2—OH \xrightarrow{+HBr} CH_3—CH_2—Br \xrightarrow{+NaCN} CH_3—CH_2—CN \rightarrow$$

$$\xrightarrow[\Delta,\ p]{+H_2,\ Ni} CH_3—CH_2—CH_2—NH_2$$

4. Из этанола получить метилвтор-бутиламин.
5. Из углерода, водорода и воздуха получить этилендиамин.
$NH_2—CH_2—CH_2—NH_2$

6. Из метана и аммиака получить метилфениламин.
7. Из циклопропана получить 1,3-диаминопропан.

3.10. Аминокислоты

1. Из пропионовой кислоты получить аланин.

$$CH_3—CH_2—COOH \xrightarrow[P(красн),\ h\nu]{+Cl_2} CH_3—\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}—COOH \xrightarrow{+NH_3} CH_3—\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}—COOH$$

2. Из метана получить β-аминопропионовую кислоту.

$$CH_4 \xrightarrow[\Delta,\ kat]{+H_2O} CO \xrightarrow[\Delta,\ kat]{+H_2} CH_3OH \xrightarrow{Cu} H—C\begin{smallmatrix}/\!/O\\ \backslash H\end{smallmatrix}$$

$$CH_4 \xrightarrow{\Delta} CH \equiv CH \xrightarrow{+H_2O,\ H_2SO_4,\ HgSO_4} CH_3—C\begin{smallmatrix}/\!/O\\ \backslash H\end{smallmatrix} \rightarrow$$

$$\xrightarrow[OH^-]{+H—C\begin{smallmatrix}/\!/O\\ \backslash H\end{smallmatrix}} HO—CH_2—CH_2—C\begin{smallmatrix}/\!/O\\ \backslash H\end{smallmatrix} \xrightarrow{\Delta} CH_2 = CH—C\begin{smallmatrix}/\!/O\\ \backslash H\end{smallmatrix} \rightarrow$$

$$\xrightarrow[(2)\ H_3O^+]{(1)\ [Ag(NH_3)_2]OH,\ \Delta} CH_2=CH—COOH \xrightarrow{+HCl} \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}}—CH_2—COOH \xrightarrow{+NH_3} \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH_2}}—CH_2—COOH$$

3. Из метана и пропилена получить α-аминоизовалериановую кислоту.

$$CH_4 \xrightarrow[\Delta,\ kat]{+H_2O} CO \xrightarrow[\Delta,\ kat]{+H_2} CH_3OH \xrightarrow{Cu} H—C{\overset{\displaystyle O}{\diagup\!\!\diagup}}\!\!\underset{\displaystyle H}{\diagdown}$$

$$CH_2=CH—CH_3 \xrightarrow{+HCl} CH_3—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}—CH_3 \xrightarrow[эфир]{+Mg} (CH_3)_2CH—MgCl \rightarrow$$

$$\xrightarrow{+H—C(=O)H} (CH_3)_2CH—CH_2—OMgCl \xrightarrow[-MgOHCl]{+H_2O} (CH_2)_2CH—CH_2—OH \rightarrow$$

$$\xrightarrow{[O]} (CH_3)_2CH—C{\overset{\displaystyle O}{\diagup\!\!\diagup}}\!\!\underset{\displaystyle H}{\diagdown} \xrightarrow{+NH_4CN} (CH_3)_2CH—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—CN \xrightarrow{H_3O^+}$$

$$\rightarrow (CH_3)_3CH—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—COOH$$